

# УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК



## СТАБИЛЬНЫЕ ИЗОТОПЫ ЛЕГКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

*А. И. Бродский, Днепропетровск*

За последние годы произошли большие сдвиги в изучении изотопии. От пассивного наблюдения изотопов удалось перейти к экспериментированию над ними в том смысле, в каком это обычно понимают в химии (разделение, изучение различий в свойствах изотопных элементов и их соединений, химическое их поведение). До сих пор это удалось сделать для водорода и для следующих элементов: лития, углерода, азота, кислорода и неона. Для остальных элементов изучение стабильных изотопов не вышло еще из стадии масспектрографических и спектральных наблюдений. Таким образом обзор работ по изотопам перечисленных элементов есть, вместе с тем, обзор современного состояния химии изотопов.

В этот обзор не включен водород, для которого литература столь обширна, что она потребовала бы отдельную статью. Кроме того, по изотопам водорода имеется уже несколько сводок, в том числе опубликованных в этом журнале. Обзор также не касается ядерных реакций и недавно открытых радиоактивных изотопов, искусственно получаемых в результате этих реакций. По изотопам кислорода мной была недавно опубликована сводка<sup>В, 19</sup>, охватывавшая литературу до конца 1936 г. Здесь даны лишь дополнения к ней (главным образом, работы 1937 г.).

В расположении элементов я отступил от обычного по соображениям удобства описания методов разделения изотопов. Обзор охватывает все наиболее существенное из опубликованного по начало 1938 г.

Табл. 1 даны массы атомов первых десяти элементов периодической системы и их стабильных изотопов по последней сводке Линингстона и Бете<sup>Л, 3</sup>. Эти числа основаны на анализе наиболее достоверных масспектрографических исследований методом дублетов (главным образом, Бэйнбриджа) и на изучении энергетического баланса соответствующих ядерных реакций. В этой же таблице даны наиболее вероятные пропорции изотопов. Обоснование чисел дано в соответствующих местах текста. Массы даны в изотопной шкале ( $O^{16} = 16,00000$ ). Табл. 1 также содержит атомные веса, вычисленные из масс и из пропорции изотопов, деленные на 1,00025 для перехода от изотопной шкалы к химической ( $O = 16,0000$ ). Это

ТАБЛИЦА 1  
Изотопный состав элементов

№ по порядку	Ядро	Масса	Пропорция	Атомный вес	
				вычисл.	по табл. 1938 г.
1 {	H <sup>1</sup>	1,00813 ± 0,00002	~1/600 < 1·10 <sup>-7</sup>	1,0080 <sub>7</sub>	1,0081
	D <sup>2</sup>	2,01473 ± 0,00002			
	T <sup>3</sup>	3,01705 ± 0,00007			
2	He <sup>4</sup>	4,00389 ± 0,00007		4,0028 <sub>4</sub>	4,003
3 {	Li <sup>6</sup>	6,01686 ± 0,00020	7,9	6,937 <sub>2</sub>	6,940
	Li <sup>7</sup>	7,01818 ± 0,00018	92,1		
4 {	Be <sup>8</sup> (?)	8,00792 ± 0,00028	~ 0,65	9,00 <sub>9</sub>	9,02
	Be <sup>9</sup>	9,01504 ± 0,00025	~ 99,95		
5 {	B <sup>10</sup>	10,01631 ± 0,00025	~ 20	10,81 <sub>1</sub>	10,82
	B <sup>11</sup>	11,01292 ± 0,00017	~ 80		
6 {	C <sup>12</sup>	12,00398 ± 0,00010	99,0	12,010 <sub>8</sub>	12,010
	C <sup>13</sup>	13,00761 ± 0,00015	1,0		
7 {	N <sup>14</sup>	14,00750 ± 0,00008	99,62	14,007 <sub>6</sub>	14,008
	N <sup>15</sup>	15,00489 ± 0,00020	0,38		
8 {	O <sup>16</sup>	(16,00000)	99,77	(16,0000)	(16,0000)
	O <sup>17</sup>	17,00450 ± 0,00007	0,04		
	O <sup>18</sup>	18,00369 ± 0,00020	0,19		
9	F <sup>19</sup>	19,00452 ± 0,00017		18,999 <sub>6</sub>	19,00
10 {	Ne <sup>20</sup>	19,99981 ± 0,00011	90,0	20,192	20,183
	Ne <sup>21</sup>	20,99968 ± 0,00023	0,27		
	Ne <sup>22</sup>	21,99864 ± 0,00036	9,73		

атомные веса сравнены с теми, которые помещены в таблице Международной комиссии атомных весов на 1938 г. <sup>А, 7</sup>, для которой использованы прямые определения обычными физическими и химическими методами. Схождение чисел обоих последних столбцов очень примечательное.

Большинство современных методов разделения изотопов основано на том, что разделяемое вещество распределяется между двумя объемами (1) и (2), находящимися в одном и том же или в разных агрегатных состояниях. При таком разделении происходит частичное фракционирование изотопов, многократное повторение которого ведет к более или менее полному разделению их. Если смесь со-

стоит лишь из двух изотопов<sup>1)</sup>, то мы определим коэффициент разделения как отношение

$$\alpha = \left( \frac{N}{1-N} \right)_1 : \left( \frac{N}{1-N} \right)_2, \quad (1)$$

где  $N$  и  $1-N$  — атомные доли обоих изотопов в смеси. Величина его характеризует эффективность данного метода. Если процесс фракционирования повторен  $p$  раз, то, как легко видеть, остается в силе выражение (1) с заменой  $\alpha$  через  $\alpha^p$ , если для каждой последующей операции используется продукт предыдущей. Переходя к бесконечно-малым количествам смеси и интегрируя от начального ее количества  $V_0$  до конечного  $V$ , получаем из (1) известную формулу Релея

$$\left( \frac{N}{N_0} \right)^{\alpha} \left( \frac{1-N_0}{1-N} \right) = v^{\alpha-1}, \quad (2)$$

где  $N_0$  и  $N$  — начальная и конечная атомные доли одного из обоих изотопов при уменьшении количества их смеси в результате фракционирования в  $v = \frac{V_0}{V}$  раз.

В случае достаточно малых  $N_0$  и  $N$  по сравнению с единицей зависимости (1) и (2) превращаются в

$$\alpha = N_1/N_2 \quad (3)$$

и

$$N/N_0 = v^{\frac{\alpha-1}{\alpha}}. \quad (4)$$

Этот случай имеет место для изотопов водорода, углерода, азота и кислорода, если обогащение не доведено до слишком большой величины.

Формула Релея справедлива для процесса разделения, при котором отделяемая фракция не возвращается в обогащаемую смесь (например, простая перегонка или отдельная стадия электролиза). Более общий случай непрерывного процесса (например, перегонка с фракционной колонкой) будет рассмотрен ниже.

Полученные зависимости формально вытекают из определения коэффициента разделения и получают конкретное содержание лишь после того, как величина  $\alpha$  определена через физические или химические свойства разделяемых изотопов (упругости пара в случае перегонки, молекулярные веса в случае диффузии, константы равновесия в случае применения для разделения обменных реакций и т. д.).

## 1. Литий

Изотопный состав. Достоверно найдено два стабильных изотопа лития:  $\text{Li}^6$  и  $\text{Li}^7$ , открытых в 1921 г. одновременно Астонем и Демпстером<sup>1, 2</sup> с помощью масспектрографа. Существование  $\text{Li}^6$  было затем подтверждено рядом авторов на сверхтонкой структуре

<sup>1)</sup> Случай нескольких изотопов, смесь которых образует идеальный раствор, легко может быть рассчитан простым суперпозированием.

атомарного спектра лития и на полосах  $\text{Li}_2$  и  $\text{LiH}$ . Недавно Бревер <sup>B,16</sup> нашел с помощью построенного им нового масспектрографа изотоп  $\text{Li}^5$  в количестве  $1/20\,000$  от  $\text{Li}^7$ , но это не подтвердилось последующими исследованиями Семпсона и Блекни <sup>S,1</sup>.

Пропорция  $\text{Li}^7 : \text{Li}^6$   $92,1:7,9 = 11,66$ , приведенная в последней таблице Международной атомной комиссии, <sup>A, 6</sup>, подтверждается рядом новых масспектрографических исследований <sup>B, 15, B, 16, B, 17</sup>. На более ранних противоречивых и, повидимому, негочных масспектрографических и спектральных определениях мы останавливаться не будем. В одной из последних работ Бревер <sup>B, 7</sup> указывает на поправку, которую следует внести в это число из-за фракционирования изотопов при эмиссии положительных ионов с анода масспектрографа. Раскаленный платиновый диск, импрегнированный небольшим количеством соли лития, испускает сначала оба изотопа в пропорции  $11,60 : 1$ , но затем это отношение растет, доходя до  $14 : 1$  в последней порции. Для калия и рубидия аналогичный эффект практически отсутствует. Это различие Бревер объясняет тем, что необходимой предпосылкой для фракционирования изотопов при эмиссии является образование их раствора в металле анода. Это возможно для ионов лития с радиусом в  $0,6 \text{ \AA}$  и невозможно для больших ионов калия и рубидия с радиусами в  $1,33$  и  $1,48 \text{ \AA}$ , которые не могут располагаться между узлами решетки металла анода, а входят в нее в качестве структурного элемента. Рассчитанное изменение пропорции изотопов по мере эмиссии сильно превышает наблюдаемый эффект. Для приближенного расчета достаточно учитывать различие в числах столкновений обоих изотопных ионов с поверхностью анода, пропорциональных корням квадратным из их масс. Этим путем Бревер получает  $\text{Li}^7 : \text{Li}^6 = 11,60 \sqrt{7/6} = 12,52$ .

В природных образцах соединений лития не было до сих пор обнаружено заметного изменения пропорции обоих изотопов. В частности, следует отметить исследование Бревера и Баудиша <sup>B, 18</sup> окаменелых водорослей Cruptozoa Новокембрийского периода из окрестностей Нью-Йорка. Наряду со значительным увеличением содержания тяжелого изотопа калия  $\text{K}^{41}$  они нашли нормальную пропорцию  $11,8 \pm 0,1$  для изотопов лития. Повышенное содержание  $\text{K}^{41}$  было найдено также и в живых водорослях.

Для атомного веса  $\text{Li}^7$  наиболее достоверны масспектрографические измерения Бэйнбриджа и Иордана <sup>B, 4</sup>. Расстояние дублета  $\text{Li}^{7+} - \text{N}^{14++}$  равно  $0,01443 \pm 0,00010$  единицам атомного веса, что дает  $\text{Li}^7 = 7,01822 \pm 0,00014$ . Из баланса ядерных реакций с участием  $\text{Li}^7$  Олифант <sup>O, 2</sup> находит близкую величину  $7,0180$ . Те же ядерные реакции позволяют с большой точностью найти массу  $\text{Li}^6$ . Число в табл. 1 основано на балансах реакций  $\text{Li}^6 + \text{D}^2$  (Кокрофт и Уолтон <sup>C, 3</sup>) и  $\text{Li}^6 + \text{D}^3 = \text{Li}^7 + \text{H}^1$  (Олифант, Кемптон и Резерфорд <sup>O, 3</sup>). Оно близко к числу  $6,0167$  Олифанта <sup>O, 2</sup>.

Эти атомные веса значительно выше тех, которые раньше получались разными авторами с помощью масспектрографа. Они

ведут к величине атомного веса лития по химической шкале, совпадающей с той, которая дана в неизменном виде в таблицах Международной комиссии атомных весов <sup>A,7</sup> в течение ряда последних лет.

Разделение изотопов в масспектрографе. Первые положительные результаты в разделении изотопов лития были получены путем разделения обоих ионных пучков в масспектрографе. На этот путь уже давно указал Астон; однако ориентировочный подсчет, сделанный им в 1922 г. <sup>A,2</sup>, показал безнадежность этого метода для масспектрографов тогдашней конструкции. Новые приборы с более мощной эмиссией дали в этом направлении вполне удовлетворительные результаты. В 1934 г. Олифант, Сиир и Краузер <sup>0,4</sup> получили несколько микрограммов вполне разделенных изотопов лития, которые осаждались в масспектрографе на охлаждаемых жидким азотом металлических дисках, помещенных на пути обоих пучков. Осадки превращались в хлористый литий обработкой хлористым водородом и затем были использованы для некоторых ядерных реакций. Эта работа войдет в историю науки как третий после неона и водорода (1933 г.) случай полного разделения изотопов. Вскоре после этого аналогичные результаты были достигнуты Смайсом, Румбеем и Вестом <sup>S,4</sup>, а позже Румбей <sup>R,1</sup>, увеличив анодную эмиссию в масспектрографе до 0,004 А, достиг значительных выходов. Им было собрано 20 образцов разделенных изотопов лития весом от 5 до 1000  $\mu\text{g}$  (прибор дает 0,1  $\text{mg}$   $\text{Li}^7$  в 1 час). Эти количества достаточны не только для ядерных реакций, но и для некоторых спектральных и химических исследований.

Следует попутно отметить, что те же авторы <sup>S,4;S,5</sup> достигли описанным путем значительного разделения изотопов калия, причем были получены прямые доказательства того, что из трех изотопов калия ( $\text{K}^{39}$ ;  $\text{K}^{40}$ ;  $\text{K}^{41}$ ) носителем естественной радиоактивности является  $\text{K}^{41}$ .

Электролитическое разделение. Успешное разделение изотопов водорода путем электролиза натолкнуло ряд исследователей на попытки применить этот метод также и к другим элементам. Сравнительно большое относительное различие в массах обоих изотопов лития ( $\text{Li}^7 : \text{Li}^6 = 1,17$ ) позволяло надеяться на то, что в данном случае условия для разделения будут благоприятными. Следует, однако, отметить, что эффективность электролитического разделения зависит не от одного лишь различия в массах. Например, для  $\text{O}^{18}$  и  $\text{O}^{16}$  отношение масс составляет 1,12, т. е. величину, близкую к этому же отношению для изотопов лития; между тем, разделение изотопов кислорода электролизом представляет, как мы дальше увидим, безнадежную задачу в то время как для изотопов лития были получены положительные результаты <sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Для  $\text{O}^{16}$ — $\text{O}^{18}$  коэффициент электролитического разделения равен 1,008 в то время, как для  $\text{Li}^6$ — $\text{Li}^7$  он имеет величину, близкую к 1,025. Это отвечает примерно в  $3^{\frac{1}{2}}$  раза более эффективному разделению при  $n$  стадиях электролиза.

Достоверного объяснения механизма электролитического разделения изотопов еще нет и поэтому затруднительно делать теоретические предсказания о ходе фракционирования изотопов лития этим путем. Электролитическое разделение изотопов водорода было предметом многих исследований. Несмотря на то, что оно широко вошло в практику, общепризнанной его теории еще нет. Несомненно, что различие в равновесных потенциалах водородного и дейтериевого электродов недостаточно велико для того, чтобы им можно было объяснить разделение. Это различие составляет лишь 0,003 V по Абелью, Брату и Редлиху <sup>A, 1</sup> или равно нулю по Друкеру <sup>D, 2</sup>. Несомненно также, что различие в подвижностях изотопных ионов в растворе не играет существенной роли. Это следует уже из того, что коэффициент электролитического разделения остается приблизительно постоянным в растворах кислот, оснований и нейтральных с лей В, <sup>20 1</sup>).

Наиболее прослая попытка объяснить разделение изотопов водорода при электролизе воды была сделана А. и Л. Фаркашами <sup>F, 1</sup>, которые приписали разделение вторичной реакции у катода между выделяющимся водородом и водой электролита:  $\text{HD} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{HDO}$ . Равновесие этой реакции сдвинуто в направлении, указанном стрелкой, что ведет к накоплению дейтерия в остатке электролита. В случае, если бы это равновесие успевало установиться и оно было бы единственной причиной разделения, отношение  $\left(\frac{\text{H}}{\text{D}}\right)_{\text{газ}} : \left(\frac{\text{H}}{\text{D}}\right)_{\text{раствор}}$ , равное коэффициенту разделения, практически совпало бы с константой равновесия упомянутой реакции, т. е. равнялось бы величине 3,3 при комнатной температуре. Однако обе эти предпосылки не соблюдаются. Прямыми опытами было установлено, что обмен между газообразным дейтерием и водой идет медленно, так что описываемый механизм мог бы иметь решающее значение при крайне малых плотностях тока (см. например <sup>W, 6</sup>). В обычных условиях он может вести лишь к некоторому уменьшению коэффициента разделения, величина которого обычно значительно выше, чем 3,3.

Естественно приписать электролитическое разделение тем или иным неравновесным катодным процессам, в выборе которых мы встречаемся с теми же затруднениями, что и в теории перенапряжения, с которой тесно связана теория электролитического разделения изотопов. Согласно господствующим сейчас взглядам водородное перенапряжение зависит от задержки в нейтрализации  $\text{H}^+$  на катоде. Эта точка зрения была детально развита в общеизвестных работах Фольмера, Фрумкина и Герни. Основываясь на ней, Топли и Эйринг <sup>T, 3</sup> и Белл <sup>B, 9</sup> приписали обогащение электролита дейтерием тому, что разряд  $\text{D}^+$  на катоде протекает медленнее разряда  $\text{H}^+$ . Предпосылки, положенные в основу расчета первых авторов, не безупречны и вычисленные ими значения коэффициента разделения в 2—3 раза превышают наблюдаемые величины. На-

1) См. также теоретическое исследование Фаулера <sup>F, 3</sup>.

оборот, расчет Белла, основанный на теории перенапряжения Герни, дает правильные числа. Окончательная приближенная формула Белла имеет вид

$$\ln \alpha = \frac{\Delta E_0}{\gamma kT}, \quad (5)$$

где  $\alpha$  — коэффициент электролитического разделения,  $\Delta E_0$  — разность (для двух изотопов) нулевых энергий гидратации невозбужденных ионов и  $\gamma (> 1)$  — величина, определяемая формой энергетического барьера между гидратированным ионом и ионом на поверхности электрода. Эмпирическое значение  $\gamma$  близко к двум. Для  $\Delta E_0$  можно брать разность теплот гидратации  $D^+$  и  $H^+$ , близкую к 1500 кал. Положив  $\alpha = 5$ , мы получаем  $\Delta E_0 = 2,1380 \lg 5 = 1930$  кал, т. е. приемлемую величину. Белл не ограничивается случаем водорода, а приводит также и расчет для изотопов лития. Для этого он рассчитывает  $\Delta E_0$  гидратированных ионов лития с помощью известной зависимости

$$\Delta E_0 = \frac{1}{2} h \cdot \Delta \nu = \frac{h}{4\pi} \cdot \sqrt{f} \cdot \left( \Delta \frac{1}{\nu \mu} \right),$$

где  $\nu$  — собственная частота колебаний иона в гидрате,  $\mu$  — его редуцированная масса в том же гидрате и  $f$  — константа квазиупругой силы связи, которую Белл считает одинаковой для обоих изотопов и пропорциональной энергии гидратации  $q$ -иона. Отсюда и из (5) легко получить после некоторых вычислительных упрощений

$$\frac{\alpha_{Li}}{\alpha_H} = \exp \left[ \left( \frac{q_{Li}}{q_H} \right)^{\frac{1}{2}} \left( \frac{\sqrt{7} - \sqrt{6}}{\sqrt{2} - \sqrt{1}} \cdot \frac{\sqrt{1.2}}{\sqrt{7.6}} \right) \right].$$

Из теплот гидратации твердых галондных солей Белл находит  $q_H = 200$  и  $q_{Li} = 15$  кг кал, откуда при  $\alpha_H = 5$  вычисляется  $\alpha_{Li} = 1,04$ . Эта величина, как мы дальше увидим, одного порядка с экспериментальной. Однако Эйкен и Братцлер<sup>Е,2</sup> считают, что взятые Беллом величины для  $q$  и  $\alpha_H$  неправильны. Полагая  $\alpha_H = 15$  (слишком большая величина),  $q_H = 270$  и  $q_{Li} = 150$  кг кал, они получают с помощью той же зависимости неправдоподобно большую величину  $\alpha_{Li} = 1,21$ . Таким образом вопрос о правильности расчета Белла остается открытым тем более, что самые основы его теории внушают сомнения.

Теория разделения изотопов водорода была подробно рассмотрена Юри и Тилом<sup>У,2</sup>, которые приняли во внимание также и возможность того, что разделение изотопов зависит от различной скорости рекомбинации атомов H и D на электроде. Исходя из предпосылок Белла, они получают путем более точного расчета (беря частоты из Т,3)  $\alpha$ , равное 4—4,5. Вторую возможность анализируют Гальперн и Гросс<sup>Г,1</sup>. Предположение, что рекомбинация подчиняется уравнению второго порядка и что энергии активации для рекомбинации в  $H_2$ , HD и  $D_2$  отличаются лишь на величины нулевых энергий этих молекул, они находят 11—13 для верхнего

предела  $\alpha_H$ , что имеет порядок опытной величины. Решающая роль скорости рекомбинации косвенно подтверждается новой работой А. Фаркаша <sup>F, 2</sup>, который нашел, что при электролизе разбавленной тяжелой воды с палладиевым катодом, предварительно насыщенным водородом, отношение  $\frac{H}{D}$  в окклюдированном газе на  $\frac{1}{3}$  больше, чем в уходящем.

Гориути и Окамото <sup>H, 10</sup> точно измерили величину  $\alpha$  для разделения изотопов водорода в кислых растворах и нашли, что металлы катода можно разбить на две группы: одну с  $\alpha$ , равным 6—7,5 (Ni, Au, Ag, Cu, Pt), и другую с  $\alpha$  около 3 (Sn, Hg). Это было подтверждено недавними измерениями Уолтона и Вольфендена <sup>W, 6</sup>, которые обнаружили также различное влияние температуры на  $\alpha$  в обеих группах. Гориути и Окамото, в отличие от прежних авторов, принимают для перенапряжения и разделения изотопов водорода два механизма. Первый, названный ими каталитическим, преобладает в первой группе металлов и имеет медленной стадией рекомбинацию двух атомов водорода, адсорбированных на активных местах металла. Второй — электрохимический механизм преобладает во второй группе металлов и имеет медленной стадией рекомбинацию одного адсорбированного на металле атома водорода с атомом водорода, отдаваемым электролитом. Для разделения на никелевом катоде Окамото, Гориути и Хирота <sup>O, 6</sup> вычислили коэффициент разделения статистическим путем, пользуясь теорией переходного состояния Эйринга, и получили примечательное согласие с опытом (расчет дал для 3%  $D_2O$  при  $25^\circ \alpha = 7,1$  вместо наблюдаемого 6,9). Однако аномалии с температурными коэффициентами и влиянием ингибиторов, отмеченные Уолтоном и Вольфенденом, не всегда могут быть согласованы с дуалистической теорией Гориути и Окамото, равно как и с остальными перечисленными выше гипотезами.

Нам пришлось более подробно остановиться на разделении изотопов водорода для того, чтобы показать, что теоретические выводы для этого случая не могут быть непосредственно перенесены на литий и на другие элементы, о теории разделения которых электролизом ничего достоверного сейчас сказать нельзя.

Несколько неудачных попыток разделения изотопов лития электролизом не сулили больших надежд на успех этого метода. В 1933 г. Кендаль <sup>K, 5</sup> кратко сообщил об отрицательном результате ряда опытов, выполненных в его лаборатории. Еще раньше Кендаль и Криттенден <sup>K, 4</sup> пытались использовать различие в подвижностях обоих изотопных ионов. Согласно вычислениям Линдемана <sup>L, 2</sup> это различие превышает 1% для свободных ионов. Гидратация, особенно значительная у ионов лития, сглаживает эту разницу, и, вероятно, поэтому попытка кончилась неудачей. Эйкен и Братцлер <sup>E, 2</sup> электролизовали концентрированный водный раствор сернокислого лития с катодом из проточной ртути, на котором поддерживалась значительная плотность тока в 2 А/см<sup>2</sup>. Амальгама затем разлагалась водой и полученный гидрат после растворения

в серной кислоте вновь подвергался электролизу. Из 30 молей соли была взята для второго электролиза первая порция в  $\frac{1}{8}$  от этого количества, а для остальных четырех электролизом — первые порции в  $\frac{1}{4}$  от количеств, взятых для каждой предыдущей стадии. Таким образом окончательный остаток составлял 0,015 моля. После каждого электролиза титрованием навески определялся атомный вес полученного Li. Точность определения атомного веса оценивается авторами в 0,01 единицы. Разница атомных весов крайних фракций не превышала 0,02 единицы, и сопоставление отдельных анализов показывает, что эта разница лежит в пределах ошибок анализа. Шампетье и Реньо<sup>6, 2</sup> подвергали электролизу в аналогичных условиях 9 N раствор хлористого лития. Электролиз велся в 3 стадии до остатка в 5 г из первоначального килограмма для каждой из крайних фракций амальгамы и раствора. Отличие в атомных весах составляло 0—0,03 единицы при точности 0,02 единицы. Легко понять причину неудачи обеих упомянутых работ. При  $\alpha = 1,02$  (см. ниже), в опыте Эйкена и Братцлера обогащение согласно (4) не превышает 17%, что отвечает изменению атомного веса на 0,02 единицы. Еще меньше это изменение в условиях опытов Шампетье и Реньо, где крайние фракции составляли  $\frac{1}{200}$  от первоначального количества. Таким образом, при упомянутой точности определения атомных весов обе работы заведомо не могли дать положительного результата.

В отличие от этих неудачных попыток определенные результаты были достигнуты Юри и Тейлором<sup>7, 2</sup> в недавней работе. Они разлагали однократным электролизом 800 см<sup>3</sup> 10% гидрата лития до остатка в 1 г. Катод состоял также из прочной ртути, которая энергично размещивалась, а анод — из опрокинутого никелевого конуса. Водяное охлаждение поддерживало температуру в 25°. Было сделано 20 таких электролизом, каждый раз со свежими порциями электролита. Остатки были соединены вместе и снова подвергнуты электролизу до окончательного остатка в  $\frac{1}{600}$  часть от первоначального количества. Масспектрографическое определение, сделанное Бревером, дало увеличение отношения  $\frac{Li^7}{Li^6}$  от первоначального 12,5<sup>1)</sup> до 14,2. Из этих данных по формуле Релея (2) для коэффициента разделения получается очень небольшая величина  $\alpha = 1,020$ .

Значительно большие успехи в разделении изотопов лития были достигнуты в недавней работе Льюиса и Макдональда<sup>8, 1</sup>, которые воспользовались обменом между литием, растворенным в амальгаме,

1) Это отношение выше обычно находимого (11,7). Авторы высказывают предположение, что повышенное содержание Li<sup>7</sup> в их образце зависит от условий получения солей лития: в некоторых технологических процессах соли лития получают путем обменной ионной адсорбции, что может вести к частичному фракционированию изотопов. Эти соображения натолкнули их на описываемую ниже удачную попытку разделения с помощью пермутита.

и ионами лития в растворе. Здесь разделение, вероятно, также обусловлено различной для обоих изотопов скоростью электродного процесса:  $\text{Li}^+ + e \rightarrow \text{Li}$ . На этой образцово выполненной работе следует остановиться более подробно.

Обмен производился в стеклянной колонке, имеющей высоту 18 м и диаметр 4 мм. Колонка наполнялась раствором соли лития.

Сверху поступала струя из мелких капель амальгамы, которая, пройдя раствор, собиралась внизу. Раствор, вытесняемый амальгамой, покидал колонку сверху и заменялся новым, поступающим снизу. Последний готовился растворением лития из амальгамы, прошедшей через колонку в растворе  $\text{HCl}$  в соответствующем растворителе. Таким образом новые порции лития поступали в прибор лишь с амальгамой. Решающим для успеха разделения было отсутствие размешивания раствора в колонке при прохождении амальгамы через нее. Для этого последняя подавалась сверху через тонкое отверстие, которое распыляло ее на мелкие капельки в 0,1 мм диаметра. Капли падали зигзагом с такой скоростью, что они проходили колонку в 4—5 мин. Скорость подачи амальгамы была  $100 \text{ см}^3$  в 13—15 мин. За это время предыдущие  $100 \text{ см}^3$  амальгамы должны были быть освобождены от лития и последний должен был быть переведен в  $100 \text{ см}^3$  раствора  $\text{LiCl}$ . Для этого вылитая из нижнего приемника порция амальгамы

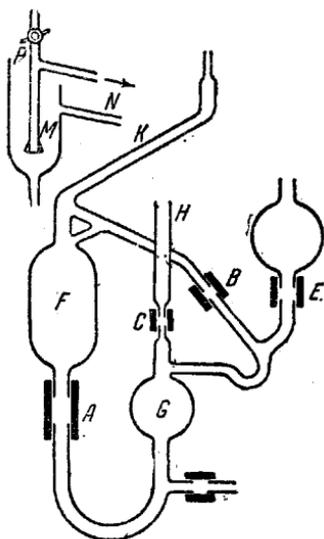


Рис. 1.

обрабатывалась раствором  $\text{HCl}$  в данном растворителе до точной нейтрализации. Избыток кислоты дает при соприкосновении с амальгамой водород, пузырьки которого размешивают раствор, нарушая режим. Для избежания выделения водорода в качестве растворителя бралась не вода, а этиловый спирт или его смесь (2:1) с диоксаном. Вымывание лития из амальгамы велось в двух сосудах. Из колонки амальгама поступала в сосуд I, где она обрабатывалась до полной нейтрализации раствором  $\text{HCl}$ , частично использованным в сосуде II. После этого амальгама поступала в сосуд II, где остатки лития вымывались свежей кислотой. На рис. 1 изображены верхняя и нижняя части колонки. Свежая амальгама поступала из P через распылитель M, а вытесненный ею раствор уходил через трубку N. Внизу колонки амальгама собиралась в F, а свежий раствор вводился в G через зажим E при открытом зажиме C (сообщение с воздухом). Когда в F собиралось  $100 \text{ см}^3$  амальгамы, она перепускалась в G открыванием зажимов A и B. Одновременно из G вытеснялся в колонку объем раствора, равный объему посту-

пающей в *F* амальгамы. Амальгама через *D* перепускалась в нейтрализатор при открытом кране *C*, а сосуд *G* заполнялся следующей порцией раствора. Давление столба жидкости внизу колонки, равное  $2 \text{ ат}$ , увеличивалось вдвое во время пропускания амальгамы.

Для анализа литий из амальгамы извлекался в виде  $\text{LiCl}$ , затем переводился в карбонат, навеска которого титровалась соляной кислотой. Точность составляла  $0,01\%$ . Авторы попутно описывают интересный способ определения изотопного состава по изменению плотности соли лития. Для этого достаточно  $1 \text{ мг}$  соли. Литий переводился в  $\text{LiF}$ , который сплавлялся в шарик. По флотации осколков последнего в смеси двух органических жидкостей можно было определять плотность с точностью до  $0,1\%$ .

Наиболее удачные результаты дал 3-й цикл, где  $10 \text{ л}$   $0,6 \text{ N}$  амальгамы было пропущено за 24 часа через раствор  $\text{LiCl}$  в безводном этиловом спирте. В последних порциях раствора отношение  $\frac{\text{Li}^7}{\text{Li}^6}$  упало от первоначального 11,6 до 5,1, что отвечает увеличению содержания  $\text{Li}^6$  в амальгаме <sup>1)</sup> от 8 до  $16,3\%$ , т. е. вдвое. Из полученных данных вычисляется коэффициент разделения  $\alpha = 1,025$  в хорошем согласии с результатами упомянутой выше работы Тейлора и Юри. Если приблизительно считать, что разность равновесных потенциалов электродов обоих изотопов отвечает разности нулевых энергий гидратированных ионов, то соотношение (5) дает  $0,0006 \text{ В}$  при  $\gamma = 1$ , как считают Льюис и Макдональд, или  $0,0003 \text{ В}$  при  $\gamma = 2$  (формула Белла). Сопоставление с работой Тейлора и Юри показывает, что эта разность одинакова в спиртовом и водном растворе, т. е. что отношение растворимостей солей обоих изотопов одинаково в обоих растворителях. Эти ориентировочные подсчеты находят себе подтверждение в том, что Тейлор и Юри не обнаружили фракционирования изотопов при экстрагировании водного раствора бромистого лития метиламиловым спиртом даже в том случае, когда в воде оставалось лишь  $1/1000$  первоначального количества соли. Отсюда также следует, что разделение в опытах Льюиса и Макдональда надо приписать не различному распределению в обеих фазах, а электрохимическому процессу, как указывалось выше.

Переходя к оценке электролитического метода разделения изотопов лития, следует отметить, что условия для работы здесь не очень благоприятны. Однако, как справедливо отмечают Тейлор и Юри, найденный малый коэффициент разделения отвечает электролизу при малых плотностях тока, когда электродные процессы близки к равновесным. Возможно, что при более высоких скоростях выделения необратимость электродных процессов увеличит величину  $\alpha$ . Здесь можно упомянуть электролиз воды, где равновесное  $\alpha = 3,3$  для разделения изотопов водорода растет до 6—7 и выше при обычных плотностях тока, когда скорости неравновесных электродных процессов приобретают решающее значение.

<sup>1)</sup> Литий в раствор поступал из предыдущих порций амальгамы.

Другие методы разделения. Положительные результаты дали попытки фракционирования изотопов лития при обменной адсорбции. Руководясь указанными выше соображениями, Тейлор и Юри<sup>1,2</sup> экстрагировали порциями по 30 г пермутита 300 г хлористого лития из 20% раствора. При каждом экстрагировании раствозбалтывался 20 мин. и фильтровался. Во время обменной адсорбции  $\text{Li}^+ - \text{Na}^+$  в растворе накапливался хлористый натрий, который удалялся. Остаток от экстрагирования из 70 г хлористого лития был исследован в масспектрографе. Отношение  $\frac{\text{Li}^7}{\text{Li}^6}$  в нем выросло от 11,6 до 12,7, что согласно формуле Релея отвечает коэффициенту разделения  $\alpha = 1,022$ , близкому к электролитическому. Второй опыт заключался в том, что раствор хлористого лития пропусклся через колонку в 10 м с насадкой из пермутита. В этом случае первые порции раствора, прошедшего через колонку, дали увеличение отношения  $\frac{\text{Li}^7}{\text{Li}^6}$  до 13,3. Этот способ разделения по эффективности приближается к электролитическому и, вероятно, окажется проще последнего, если организовать процесс по принципу непрерывного фракционирования.

## II. Кислород<sup>1)</sup>

### Изотопный состав в атмосфере и в воде

Пропорция изотопов кислорода в атмосфере и в природных соединениях до сих пор остается точно не установленной. Мерфи и Брандт<sup>3,4</sup>, сравнивая атомные веса гелия, определенные из плотности ( $\text{O} = 16$ ) и масспектрографическим путем ( $\text{O}^{16} = 16$ ), находят для обеих шкал атомных весов отношение 1,00054 вместо общепринятого 1,00025. Этот новый коэффициент дает лучшее согласие между обычными и масспектрографическими атомными весами, чем старый для элементов фтора, алюминия и фосфора, не имеющих стабильных изотопов. Однако для кислорода он приводит к пропорции  $\text{O}^{16} : \text{O}^{17} : \text{O}^{18} = 248 : 0,2 : 1$  (если принять  $\text{O}^{18} : \text{O}^{17} = 5$ ), резко расходящейся с масспектрографическими и спектральными определениями ряда авторов.

Полученное раньше Додем различие в изотопном составе кислорода воды и атмосферы, отвечающее различию плотностей воды в 6—7  $\gamma$ , было подтверждено в двух новых работах. Смит и Метисен<sup>5,3</sup> сравнивали плотности речной воды и воды из атмосферного кислорода и продажного водорода. Для исключения влияния разного содержания дейтерия оба образца воды были нормализованы по отношению к водороду повторным насыщением (до 4 раз) аммиаком. Разность плотностей после этого составляла в двух опытах 8,5  $\gamma$  и 8,7  $\gamma$  — величина, несколько большая, чем полученная Додем. Эта разница была подтверждена сравнением плотностей воды из атмосферного и электролитического кислорода с одним и тем же

<sup>1)</sup> Дополнения к статье А. И. Бродского в Успехах химии, 6, 152, 1937.

электролитическим водородом, что дало 7,4  $\gamma$  и 7,9  $\gamma$ . Авторы считают первый способ более достоверным и принимают 8,6  $\gamma$  для различия в изотопном составе кислорода, воды и воздуха.

Непосредственный обмен между кислородом воздуха и воды протекает достаточно быстро лишь на нагретых катализаторах. Морита и Титани<sup>M,6</sup> тщетно пытались осуществить обмен с жидкой водой или с водяными парами на платине, окисях меди, железа или никеля при температурах ниже 500°. На губчатой платине выше 500° обмен идет достаточно быстро и до конца. Так, смесь паров воды с избыточным содержанием O<sup>18</sup>, отвечающим 18  $\gamma$ , с электролитическим кислородом из обыкновенной воды в пропорции 1:2 дала при пропускании над раскаленной губчатой платиной при температурах в 580° и выше и скорости в 1 см<sup>3</sup>/сек увеличение плотности в 16,3—17,2  $\gamma$ . После поправки на фракционирование изотопов кислорода в электролизере это точно отвечает взятому избытку O<sup>18</sup>.

Джонс и Голл<sup>J,2</sup> следующим простым и изящным путем нашли величину разницы в изотопном составе кислорода воздуха и воды. Они воспользовались той же реакцией обмена



между парами воды и воздухом на раскаленной платине. Расчет Юри и Грейф был ими продолжен для высоких температур и дал для константы равновесия величину, практически равную единице, начиная с 1500° К. Таким образом после полного обмена с большим избытком воздуха выше этой температуры, кислород воды должен иметь тот же изотопный состав, что и кислород воздуха. Действительно, при пропускании паров воды в смеси с воздухом над нагретой до 1800° К платиновой проволокой в течение 3 дней было получено увеличение плотности воды на 7  $\gamma$  (среднее из 6 опытов). После поправки на небольшое фракционирование воды в приборе это число уменьшается до 6,1  $\gamma$  в полном согласии с ранее найденной Додем величиной. Обмен на раскаленной платине был повторен Бродским, Скарре, Донцовой и Слуцкой<sup>B,23</sup>, которые, пропустив 2000 л воздуха с 75 см<sup>3</sup> речной воды над раскаленной платиновой проволокой, получили увеличение плотности на 12,6  $\gamma$ . Из них 10,7  $\gamma$  относятся за счет уравнивания изотопного состава кислорода. Избыточное против 6—7  $\gamma$  увеличение плотности за счет O<sup>18</sup> и увеличение в 2  $\gamma$  за счет дейтерия объясняются фракционированием при испарении из прибора, что было подтверждено соответствующими расчетами.

К сделанным раньше попыткам объяснить разный изотопный состав атмосферного кислорода и кислорода воды надо прибавить интересную гипотезу Грина и Воскойля<sup>G,1</sup>, в которой главная роль приписывается жизнедеятельности растений. Угольный ангидрид воздуха находится в равновесии с водой земной коры при температурах порядка 0° С. Это ведет в результате изотопного обмена к уменьшению O<sup>18</sup> в воде, эквивалентному 10,2  $\gamma$ , как показывают тер-

динамические расчеты Юри и Грейф и опытные определения Вебстера, Валя и Юри. Это различие в плотностях частично компенсируется тем, что  $\text{CO}_2$  поглощается растениями, где его кислород разбавляется более легким кислородом воды из почвы. Если и этот процесс считать равновесным, то разность плотностей уменьшится до 6,8  $\gamma$ , что хорошо отвечает наблюдаемой величине.

Изотопный состав снеговой воды был определен в работе Бродского, Скарре, Донцовой и Слуцкой<sup>В,23</sup>. Ими было найдено в трех порциях снега, собранных в Днепропетровске, уменьшение плотности против речной воды, равное 1,9—2,9  $\gamma$ , что находится в хорошем согласии с прежними измерениями Ризенфельда и Чанга и Гарада и Тигани в разных странах. Таким образом снеговая вода имеет довольно устойчивый изотопный состав. В отличие от прежних авторов в этой работе было измерено не только изменение плотности, но и измерение в пропорции изотопов водорода и кислорода в отдельности. Для этого одновременно определялись плотности и показатели преломления. Из обеих величин можно было вычислить пропорции изотопов обоих элементов. Был получен тот неожиданный результат, что в то время как содержание дейтерия на  $\frac{1}{5}$  —  $\frac{1}{3}$  меньше, чем в речной воде (равное — 3,5—6,2  $\gamma$ ), содержание  $\text{O}^{18}$ , наоборот, увеличено на 1—2%.

В той же работе был определен изотопный состав высокогорных рек Карачая. Три реки дали нормальный состав обычной речной воды, а три других — состав снеговой воды. Это различие объясняется, вероятно, тем, что пробы были взяты зимой вдали от ледников, питающих эти реки, так что их воды были в одних случаях сильно разбавлены родниковыми водами, а в других тающим снегом. Сейчас мы приступили к более подробному изучению изотопного состава ледниковых, фирновых вод и вод высокогорных озер. Также начато изучение изотопного состава вод и льдов Арктики.

Систематическое изучение изотопного состава разных атмосферных осадков ведет Демиденко. Для ряда проб снега и инея им были получены результаты, совпадающие с вышеприведенными. Лед реки Днепра зимой имеет изотопный состав, почти совпадающий с водой.

Описанная ниже проверка влияния  $\text{H}_2\text{O}^{18}$  на показатель преломления воды, сделанная Бродским и Скарре, устранила имевшуюся раньше недоверие в коэффициентах зависимости, служившей для определений изотопного состава воды по плотностям и показателям преломления. Формулы, приведенные в<sup>В,23</sup>, должны быть несколько изменены, что, однако, не вносит существенных изменений в расчет. Если разность показателей преломления испытуемой и обыкновенной воды равна  $\Delta n$  и разность плотностей равна  $\Delta d$ , а избыток дейтерия и  $\text{O}^{18}$  над их содержанием в обыкновенной воде равен  $x$  и  $y$ , то

$$x = 1,224 \cdot \Delta d - 190,5 \Delta n,$$

$$y = 8,082 \cdot \Delta d + 190,5 \Delta n.$$

Пониженное содержание дейтерия наряду с повышенным содержанием  $O^{18}$  в снеговой воде заставляет пересмотреть выдвигавшиеся раньше гипотезы для объяснения разной плотности снеговой и речной воды, согласно которым можно было ожидать лишь одновременного увеличения или уменьшения пропорции обоих тяжелых изотопов. Это тем более необходимо, что изотопный состав атмосферной влаги также не отвечает этим гипотезам и не объясняет совпадения плотностей дождевой и речной воды. Так, Доль<sup>D, 3</sup> нашел, что вода атмосферной влаги на 1,3—3,0  $\gamma$  (в среднем на 1,5  $\gamma$ ) менее плотна, чем озерная, а Окаба и Титани<sup>0,5</sup> нашли в разных пробах влаги уменьшение от 0,8 до 6,8  $\gamma$  по сравнению с пресной водой Осака.

Значительный интерес представляет изучение изотопного состава кислорода в природных соединениях, особенно в органических. До сих пор это было сделано лишь в единственной работе Морита и Титани<sup>M, 7</sup>, нашедших увеличенное содержание  $O^{18}$  в сахаре, эквивалентное повышению плотности воды на 4  $\gamma$ .

Концентрирование тяжелого кислорода. В 1937 г. Гефмен и Юри<sup>H, 9</sup> опубликовали подробное описание примененной ими фракционной колонки, полученных с ней результатов и ее теории. Так как эти данные имеют значение, далеко выходящее за рамки рассматриваемого здесь частного случая разделения изотопов кислорода, то ниже дается подробное описание работ Юри, дополненное результатами, полученными в лаборатории автора этого обзора.

Легко видеть, что значительное концентрирование  $O^{18}$  требует применения фракционных колонок с очень большим числом теоретических тарелок при малом объеме кипятыльника и самой колонки. Это возможно лишь при небольшой длине эквивалента одной теоретической тарелки в колонке. Задача была блестяще разрешена сотрудниками Юри применением тарелок из вращающихся конусов. Эта конструкция описывается ниже. На следующей табличке сопоставлены длины, отвечающие одной теоретической тарелке при разных типах насадки:

Колонка без насадки . . . . .	50 см
"   с бусами . . . . .	15 "
"   со стеклянными спиральками . . . . .	5—8 "
"   Юри . . . . .	около 2,5 "

Таким образом при длине 10 м колонка Юри отвечает примерно 400 теоретическим тарелкам, что обеспечивает обогащение  $O^{18}$  в  $\alpha^{400}$  раз за одну операцию, т. е. в 3,3 раза при  $100^\circ$  ( $\alpha = 1,003$ ) и в 16 раз при  $60^\circ$  ( $\alpha = 1,007$ ). На самом деле, при  $60^\circ$  было достигнуто обогащение лишь в 4,5—5 раз, что следует, вероятно, приписать слишком большой скорости испарения из кипятыльника, без чего достижение стационарного состояния требовало бы слишком много времени (много дней).

В колонках со столь большим числом теоретических тарелок решающее значение приобретает время, необходимое для достиже-

ния стационарного состояния. Если, например, в колонке Юри кипятильник имеет объем 0,5 л, а колонка заполнена 4 л воды в виде флегмы и пара, то для обогащения в кипятильнике в 4,5 раза необходимо ввести в него 3,5 г  $O^{18}$  и в колонку около 12 г его, а всего 15,5 г. Каждый литр подаваемой сверху воды составляет в колонке  $N_0 \cdot 1000 \left(1 - \frac{1}{\alpha}\right)$  г  $O^{18}$ . При  $N_0 = 1/500$  и  $\alpha = 1,007$  это составляет 1100 л воды, которую необходимо подать в колонку для получения в кипятильнике предельного обогащения. Даже при большой скорости подачи в 50 см<sup>3</sup>/мин достижение равновесия требует времени порядка 20 дней. Значительно более высокая скорость подачи вряд ли достижима без увеличения объема кипятильника, что в свою очередь удлиняет время достижения равновесия.

При этих условиях большое значение приобретает расчет кинетики колонки, основы которого были даны в подробно реферированной ниже работе Гефмена и Юри<sup>19</sup>. Такой расчет не только позволяет установить обогащение, достигаемое к заданному моменту, и выходы, но и дает возможность предсказать конечный результат значительно раньше, чем достигнуто стационарное состояние. Это значительно ускоряет предварительные опыты по установлению наиболее благоприятного режима. В основу расчета должно быть положено какое-нибудь оправдываемое опытом предположение о распределении концентраций в колонке до того, как достигнуто стационарное состояние. Гефмен и Юри исходят из того допущения, что к некоторому данному моменту некоторая часть длины колонки, прилегающая к кипятильнику (имеется в виду случай, рассматриваемый здесь), достигла равновесного состояния в то время, как в остальной части остается первоначальная концентрация. Распределение концентраций в равновесной части определяется зависимостью (3). По мере работы колонки длина равновесной части растет, и когда она достигает всей длины колонки, наступает предельное обогащение. Дальнейшая работа колонки не увеличивает этого обогащения, а может лишь вести к накоплению продукта, если его отбирать из прибора достаточно медленно, чтобы не нарушать достигнутого равновесия.

Нижеследующий расчет, исходя из этого допущения Гефмена и Юри, несколько отличается по форме от сделанного ими<sup>1)</sup>. Обозначим количество жидкости в кипятильнике и в колонке (включая пар) через  $V$  и  $H$ . Оба они остаются постоянными. Кипятильник испаряет в единицу времени некоторое количество жидкости  $\Delta$  и столько же ее возвращается в него в виде флегмы. За это же время в колонку поступает сверху количество  $v$  свежей жидкости и столько же покидает ее в виде пара. Пусть начальная концентрация тяжелого изотопа равна  $N_0$ , а концентрация его к моменту  $t$  в кипятильнике и (средняя) в колонке равна  $N_t$  и  $n_t$ . К моменту  $[t]$  наступает предельное обогащение, когда  $N_t = N$  и  $n_t = n$ . К мо-

<sup>1)</sup> Подробно теория колонки рассмотрена в печатающейся работе Скарге и Бродского.

менту  $t$  в колонку поступило тяжелого изотопа  $vtN_0$  и из нее ушло  $\frac{vtN_t}{\alpha}$ , так как на верхней тарелке концентрация уходящего пара согласно (3) в  $\frac{1}{\alpha}$  раза меньше концентрации жидкости. Вначале прибор содержал тяжелого изотопа  $N_0(V+H)$ , а в момент  $t$  количество его возросло до  $VN_t+Hn_t$ .

Составляя баланс по тяжелому изотопу, получаем<sup>1)</sup>:

$$t = \frac{V}{v} \cdot \frac{N_t - N_0}{N_0(\alpha - 1)} + \frac{H}{v} \frac{n_t - N_0}{N_0(\alpha - 1)}. \quad (6)$$

Оба члена имеют существенное значение, так как в больших колонках отношения  $\frac{V}{v}$  и  $\frac{H}{v}$  не могут быть сделаны малыми. Для вычисления средней концентрации в колонке (без кипятильника)  $n_t$  воспользуемся сделанным выше предположением. Если к моменту  $t$  доля  $\lambda$  всей длины  $L$  колонки достигла равновесия, то эта доля отвечает  $k = p\lambda$  теоретическим тарелкам, где  $p$  — общее их число. На любой высоте  $l$  (в долях от  $L$ ) число тарелок равно  $pl$  и концентрация  $N_{tL} = N_0\alpha^{pl}$ . Общее количество тяжелого изотопа в равновесной части равно

$$\int_0^\lambda N_0\alpha^{pl}dH = N_0h \int_0^\lambda \alpha^{pl}dl = N_0 \frac{\alpha^k - 1}{p \ln \alpha},$$

где для интегрирования положено  $H = hl$  ( $h$  — заполнение единицы длины колонки). В остальной части колонки с объемом  $H(1-\lambda)$  количество тяжелого изотопа равно  $H(1-\lambda)N_0$ . Деля на  $H$  и заменяя  $\alpha^k$  через  $\frac{N_t}{N_0}$ , где  $N_t$  — концентрация в кипятильнике, находим

$$n_t = \frac{N_t - N_0 + N_0 \ln \frac{N_t}{N_0}}{p \ln \alpha}, \quad (7)$$

так как  $N = N_0\alpha^p$ . Вставляя (7) в (6), находим

$$t = \frac{V}{v} \frac{N_t - N_0}{N_0(\alpha - 1)} + \frac{H}{v} \frac{N_t - N_0 - N_0 \ln \frac{N_t}{N_0}}{N_0(\alpha - 1)p \ln \alpha}. \quad (8)$$

Второй член идентичен выражению Гэфмена и Юри, если в нем положить  $1-N = 1$  и  $\ln(1-N) = -N$ . Первый член был прибавлен лишь в более поздней работе Тейлора и Юри<sup>7, 8</sup>, где не было дано его расчета. Выражение (8) позволяет найти  $p$  и предельное обогащение по найденному  $N_t$  для какого-нибудь момента до достижения прибором стационарного состояния. Для последнего (8) дает, как легко видеть,

$$[t] = \frac{V}{v} \frac{N - N_0}{N_0(\alpha - 1)} + \frac{H}{v} \frac{N - N_0 - N_0 \ln \frac{N}{N_0}}{N_0(\alpha - 1)p \ln \alpha}. \quad (9)$$

1) Множителем  $\alpha$ , близким к единице, можно пренебрегать.

Для приведенного выше числового примера (9) дает  $[f] = 17$  суток в согласии с полученным раньше числом.

Если колонка работает без подачи свежей жидкости в нее и без потери пара, то равновесие достигается через значительно более короткое время, однако предельное обогащение меньше, чем в первом случае. При таком способе работы, конечно,  $n < N_0$ , так как обогащение в кипятыльнике достигается за счет части содержимого колонки.

После этих расчетов перейдем к описанию конструкции колонки Гэфмена и Юри<sup>11,13</sup>, предварительное сообщение о которой было дано в 1936 г.<sup>12,4</sup>. Эта колонка была с успехом применена для фракционирования изотопов кислорода, азота и углерода. Характерное отличие ее от других типов заключается в том, что плоские тарелки заменены опрокинутыми вершиной вниз конусами.

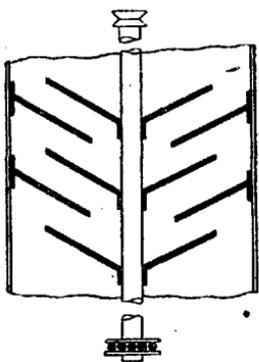


Рис. 2.

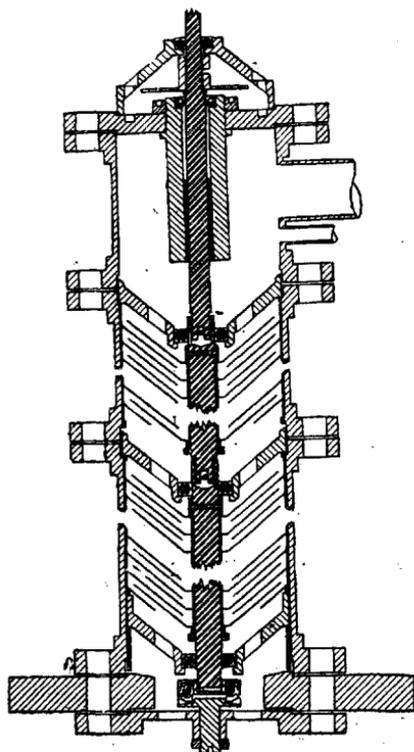


Рис. 3.

Неподвижные конусы, скрепленные с кожухом колонки, чередуются с вращающимися между ними на общем валу конусами. Вращающиеся конусы имеют диаметр меньше колонки, так что они оставляют периферический зазор. неподвижные конусы снабжены отверстием у вершины, через которое проходит вал и движутся пары и флегма, совершая длинный путь, как это видно из рис. 2. Жидкость разбрасывается центробежной силой вращения по внутренней поверхности вращающегося конуса и стекает через его край на нижележащий, неподвижный. Пар совершает движение в обратном направлении. Благодаря длинному пути и тесному соприкосновению пара с флегмой удалось уместить свыше 50 пар конусов на 1 м длины. По своему действию каждая пара конусов прибли-

жается к одной теоретической тарелке. После ряда предварительных испытаний с колонками небольшой высоты Ге мен и Юри построили большую колонку в 10,7 м длины с 621 парами конусов. Колонка состоит из 7 секций, скрепленных фланцами и снабженных снаружи нагревающей обмоткой.

На рис. 3 дан чертеж одной средней и двух крайних секций. Подробности конструкции описаны в оригинальной работе. Здесь приводится лишь наиболее существенное. Кожух сделан из стальных труб с внутренним диаметром 183 мм и толщиной стенок 6,4 мм. Стальной вал имеет толщину в 25,4 мм. Он вращается помещенным наверху колонки асинхронным мотором. Вал также состоит из секций, скрепленных шарнирами. Каждая из секций снабжена направляющим шарикоподшипником, скрепленным с кожухом конусообразной стойкой с 8 большими вырезами для пропускания флегмы и пара. Наверху вал выводится через шарикоподшипник и герметический сальник из колонки, внизу он покоится на подпятнике, помещенном внутри колонки. Крайние секции имеют по 2 отверстия для флегмы и пара. Неподвижные стальные конусы имеют в центре прорезы в 44 мм, а на периферии — закраины в 1,2 мм, зажимаемые между периферическими кольцами на кожухе, отделяющими их друг от друга. Вращающиеся конусы имеют горизонтальное дно в 40 мм диаметром и зажимаются на валу между насаженными на него шайбами в 15,8 мм высоты. Эти конусы не доходят на 40 мм до кожуха. Наклон конусов равен 40°. Внизу колонки помещается кипятильник, а наверху — конденсатор.

Предварительные испытания были произведены с секцией из 15 пар конусов, в которой концентрировалась 5% тяжелая вода. Было установлено, что скорость вращения, если она не меньше 240 об/мин, не влияла на результаты. Выход, однако, сильно падал с уменьшением отношения флегмы. Если последнее было порядка 20, то колонка по отношению к изотопам водорода была эквивалентна 14 тарелкам. В ней было достигнуто обогащение  $O^{18}$  в 1,051 раза, что отвечает 16,5 тарелкам.

В дальнейшем была испытана колонка высоты 1,5 м с 105 парами конусов, в которой фракционировалась 0,3% тяжелая вода. Было получено  $\alpha^p = 15,1$  для водорода и  $\alpha^p = 1,31$  для кислорода, что отвечает 110 и 90 тарелкам. Скорость испарения из кипятильника была 60 см<sup>3</sup>/мин. Другая секция той же длины из 87 пар конусов дала обогащение  $O^{18}$  на 25%, что отвечает 74 тарелкам. Таким образом число теоретических тарелок приближается к числу пар конусов. Значительно менее благоприятные результаты дала большая 10,5-метровая колонка, где одной теоретической тарелке отвечают 1,5 — 6 пар конусов.

С большой колонкой было сделано 4 фракционирования, причем пробы анализировались в разные моменты ее работы. В опытах I и II вода кипела под атмосферным давлением. Целью их было получение легкой фракции. Для этого колонка была снабжена большим кипятильником и отбирались пробы конденсата наверху ее.

Стационарное состояние достигалось через 70 час., когда содержание  $O^{18}$  в воде падало от 0,00194 до 0,00110—0,00107 атомных долей, т. е. почти в 2 раза. Результаты промежуточных анализов даны на табл. 2. Проверка формулы (8) может быть

ТАБЛИЦА 2  
Работа колонки Юри

№ опыта	I		II		III		IV	
Скорость испарения $\sigma$ $см^3/мин.$	95		92		45		33	
Температура в $^{\circ}C$	100		100		67		65	
Отношение $\frac{H}{P}$ . . .	20,8		20,5		25,9		9,34	
$H$ в $см^3$ . . . . .	4050		4000		(4000)		(4000)	
$P$ . . . . .	195		195		154		428	
Содержание $O^{18}$	$t$	$N$	$t$	$N$	$t$	$N$	$t$	$N$
	час		час		час		час	
	0	0,00194	0	0,00194	0	0,00194	0	0,00194
	13	0,00156	6	0,00159	6,5	0,00285	29	0,00405
	24,6	0,00136	21	0,00134	29	0,00361	91,5	0,00587
	46,8	0,00113	27	0,00124	53	0,00396	141	0,00642
	60,8	0,00110	42	0,00116	77	0,00414	162	0,00723
	70,8	0,00109	54	0,00109	100	0,00453	188,5	0,00811
			62,25	0,00108	150	0,00468	218	0,00872
			77	0,00107	175	0,00492	240	0,00830
				195	0,00543	269	0,00828	
						293,5	0,00955	
						307	(0,00872)	

сделана следующим образом. Если пренебрегать кипятильником, в котором благодаря его большому объему (50 галлонов) концентрация практически оставалась постоянной и равной первоначальной  $N_0$ , то величина  $N_t - N_0 - N_0 \ln \frac{N_t}{N_0}$  является линейной функцией от времени  $t$  (при  $t < [t]$ ), что подтвердилось для всех 4 опытов. Из наклона этой прямой можно было вычислить отношение  $\frac{H}{P}$ , так как все остальные величины заданы. На основании анализа предельной порции при  $\alpha = 1,003$  вычисляется  $p = 195$  теоретических тарелок, откуда  $H = 4000$   $см^3$ . Опыты III и IV были сделаны с собиранием тяжелой фракции. Для этого был взят небольшой кипятильник ( $V = 200$   $см^3$ ) и пробы отбирались от него. Перегонка велась под уменьшенным давлением при температурах кипения  $67^{\circ}$  ( $\alpha = 1,0055$ ) и  $60^{\circ}$  ( $\alpha = 1,006$ ). Опыт III продолжался 195 час.,

а опыт IV — 307 час. За это время предельное обогащение еще не было достигнуто, так как уменьшенное давление, примененное для увеличения коэффициента разбавления, вело к уменьшению вдвое скорости испарения. Полагая на основании опытов I и II  $H = 4000 \text{ см}^3$ , было вычислено  $p = 154$  и  $428$  в обоих опытах. Малая эффективность опытов I—III зависела от непостоянства режима. Предельное обогащение в опыте IV отвечает увеличению концентрации  $O^{18}$  почти в 5 раз, т. е. почти до  $10\%$ . После установившегося равновесия (около 13 дней) из колонки можно отбирать по  $200 \text{ см}^3$  этого концентрата в день.

Фракционирование изотопов кислорода было с успехом повторено в лаборатории автора этого обзора. В предварительных опытах Бродского, Скарре и Александровича<sup>B, 22</sup> была применена стеклянная колонка высоты  $180 \text{ см}$  с насадкой из стеклянных спиралек. Было получено обогащение изотопом  $O^{18}$ , эквивалентное  $7 \gamma$  при общем увеличении плотности воды в  $19 \gamma$  за  $66 \text{ час.}$  работы (предельное обогащение за этот срок не было еще достигнуто). Изотопный состав концентрата был определен одновременно денсиметрическими и интерферометрическими измерениями и проверен вымыванием избытка дейтерия пропусканием  $CO$ . Последним путем было найдено также  $7 \gamma$  за счет  $O^{18}$ . Малый объем колонки при большой скорости испарения сильно затруднял ведение процесса с достаточно равномерным его режимом, и содержимое кипятильника часто разбавлялось свежей водой. Этим объясняется малое концентрирование.

После этого, на основании краткого предварительного сообщения Юри, Геффмена и Пеграма<sup>U, 4</sup>, Скарре и Александрович спроектировали и построили двухметровую медную колонку диаметра  $15 \text{ см}$  с  $200$  неподвижными и  $200$  вращающимися конусами. Колонка отличается от колонки Юри меньшим расстоянием между конусами и некоторыми конструктивными деталями, не имеющими принципиального значения. Кипятильник содержал около  $250 \text{ см}^3$  воды, а содержимое самой колонки составляло около  $1000 \text{ см}^3$ . Колонка работала очень равномерно, особенно под уменьшенным давлением, и поддержание постоянного режима не представляло больших затруднений. Анализ продукта производился описанным выше путем. После  $76 \text{ час.}$  непрерывной работы под атмосферным давлением было получено увеличение плотности воды в кипятильнике на  $75 \gamma$ , из которых  $46 \gamma$  за счет обогащения  $O^{18}$ . Значительно большее обогащение было получено при уменьшенном давлении в  $23\text{—}24 \text{ см Hg}$ . В одном опыте после  $80 \text{ час.}$  работы было получено увеличение плотности в  $195 \gamma$ , из которых  $88$  за счет  $O^{18}$ , что отвечает обогащению этим изотопом свыше чем на  $50\%$ . Другой опыт при  $89 \text{ час.}$  работы дал увеличение плотности на  $204 \gamma$ , из которых  $104 \gamma$  за счет  $O^{18}$ . Во всех трех случаях было достигнуто предельное обогащение. Для трех опытов вычисляется следующее число теоретических тарелок по тяжелому кислороду:  $80, 65$  и  $74$ , т. е. достаточно постоянная величина:

около одной тарелки на 3 см высоты. Зависимость (9) дает для времени, необходимого для получения предельного обогащения, 83, 72 и 75 час. После третьего опыта были собраны и анализированы нижняя и верхняя половина флегмы. Для первой было получено обогащение дейтерием в 4,4 раза и тяжелым кислородом в 1,37 раза в то время, как расчет по формуле (7) для предельного случая дает 4,0 и 1,42. Столь же хорошее схождение между теоретическим расчетом и опытом дал анализ верхней половины флегмы.

Полученное предельное обогащение изотопом  $O^{18}$  свыше 60% достаточно для более или менее точного количественного изучения равновесия кинетики реакций изотопного кислородного обмена, уже начатого у нас, а также для применения  $O^{18}$  в качестве изотопного индикатора. Подробности конструкции и работы колонки даны в печатающейся работе Скарре и Бродского.

Полученное обогащение достаточно для приблизительной проверки правильности изотопного анализа воды одновременным определением плотностей и показателей преломления. Для такой проверки обе эти величины были нами определены как в первоначальном концентрате, так и после его освобождения от избыточного дейтерия сжиганием его кислорода с водородом нормального изотопного состава на палладиевом катализаторе. Электролизер для получения кислорода из анализируемой воды описан также в упомянутой работе. Оба наиболее концентрированных раствора дали  $+0,00060$  и  $+0,00073$  для разности показателей преломления чистой  $H_2O^{18}$  и обыкновенной воды при  $20^\circ$  (для желтой линии He). Эти числа находятся в хорошем согласии с теми, которые вычисляются из сравнения плотности и показателя преломления воды, освобожденной от избыточного дейтерия. Полученный коэффициент точен, вероятно, до пары десятков процентов, что вполне достаточно для достоверного изотопного анализа не слишком обогащенной воды. Он несколько отличается от применявшегося нами раньше числа  $+0,0008$ , основанного на старых данных Льюиса и Корниша, но эта небольшая разница не вносит существенных поправок в опубликованные нами раньше анализы изотопного состава природных вод<sup>В, 23</sup>.

Полученное значение показателя преломления  $H_2O^{18}$  позволяет найти рефракцию этого изотопа. Она на 0,015 единиц больше рефракции  $H_2O^{16}$  и на 0,053 единиц больше рефракции  $D_2O^{16}$ . Таким образом из трех молекул воды первая сильнее всего способна к деформации.

После успешных опытов с двухметровой колонкой мы предполагаем построить большую колонку в 10 м высоты, с которой рассчитываем получить обогащение  $O^{18}$  в 8—9 раз.

Описываемый ниже второй метод диффузии Герца через струю паров ртути был также применен для концентрирования  $O^{18}$ . Барвих<sup>В, 8</sup> описывает работу с агрегатом из 48 ртутных диффузионных насосов. Фракционирование в нем паров воды при да-

влении 2,5 мм в приемнике объема 1200 см<sup>3</sup> должно было дать обогащение до отношения O<sup>18</sup>:O<sup>16</sup> = 1:7,4, что следовало из предварительного изучения работы аппарата на смесях гелия и неона. На самом деле, было получено обогащение лишь до 1:10, что автор объясняет присутствием на стеклянных стенках прибора пленки воды, не участвующей в фракционировании. Шер и Блекни<sup>5, 6</sup> получили этим же методом в аппарате из 10 насосов обогащение до O<sup>18</sup>:O<sup>16</sup> = 1:330. Приемник имел объем 200 см<sup>3</sup>. Стационарное состояние достигалось уже через полтора часа. Так как коэффициент разделения растет экспоненциально с числом насосов, то результаты Барвиха и последних авторов сходятся: α = 1,025 и 1,032 для одного насоса.

Обменные реакции в растворе. Получение воды, достаточно обогащенной тяжелым кислородом, открыло возможности к изучению реакций обмена между изотопами кислорода в растворе. Немногие, сделанные до сих пор работы, дали уже интересные результаты и показывают, насколько важно дальнейшее изучение этих реакций. Из элементарных теоретических соображений<sup>U, I, B, 21</sup> следует, что во всех случаях обмена изотопов кислорода между водой и растворенным веществом отклонение от вероятностного распределения (одинаковое отношение O<sup>18</sup>/O<sup>16</sup> в воде и в растворенном веществе, после того как равновесие достигнуто) должно быть очень малым и может быть обнаружено лишь при предельно точных измерениях. Действительно, ни в одном из до сих пор исследованных случаев такие отклонения не были достоверно обнаружены. С другой стороны, кинетика кислородного обмена обнаруживает ряд замечательных особенностей, заслуживающих детального изучения.

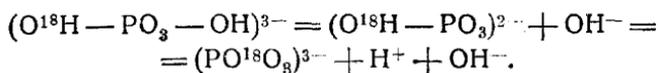
Блюменталь и Герберт<sup>B, 14</sup> изучили обмен в фосфорнокислом калии (K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>). Вода с избыточной плотностью в 330 γ за счет тяжелого кислорода была получена методом диффузии Герца—Барвиха. Из-за ее малого количества пришлось ее разбавить до 160—280 γ и выработать микрометодику, позволившую количественно изучать обмен в насыщенных растворах 10—30 мг соли. За 3 часа при комнатной температуре наступал полный обмен всех четырех атомов кислорода в ионе фосфорной кислоты. Основываясь на рентгенографических данных о строении этого иона (ион фосфора окружен плотно упакованными четырьмя ионами кислорода), авторы выдвигают следующий механизм обмена. При приближении молекулы воды к PO<sub>4</sub>-иону последний захватывает протон



Это присоединение ослабляет экранирующее действие ионов кислорода, и ион фосфора присоединяет за счет ковалентностей еще один гидроксил, образуя нестойкое промежуточное соединение,

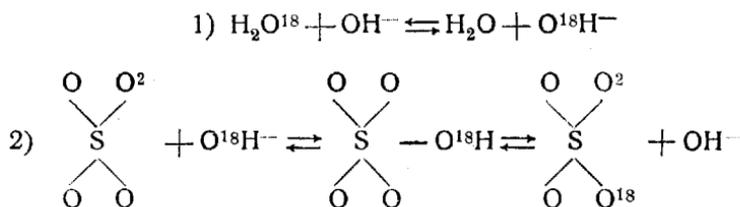


которое затем, отщепляя гидроксил и протон, снова превращается в ион фосфорной кислоты с одним кислородом, замещенным его изотопом

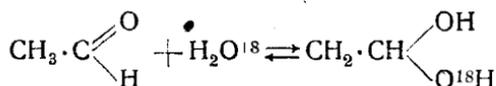


Так как оба изотопа имеют равные шансы на замещение, то, в конечном счете, устанавливается вероятностное распределение их между водой и солью. Описанный механизм должен протекать в щелочном растворе. Действительно, гидролиз фосфорнокислой соли обеспечивает достаточную концентрацию свободных гидроксильных ионов в растворе.

Аналогичный механизм был выдвинут Датта, Деем и Ингольдом<sup>D, 4</sup> для объяснения обмена в сернокислом натрии, который протекает с заметной скоростью (полный обмен за 18 час. при 100°) лишь в щелочном растворе



Герберт и Лаудер<sup>H, 11</sup> изучили обмен в ацетальдегиде, при растворении которого в воде, по прежним данным, образуется этиленгликоль. За 20 час. при 20° происходит полный обмен, который, по видимому, следует приписать обратимой реакции



Скорость обмена такова, что полупериод равен 2 час. Авторы обращают внимание на то, что эта скорость одного порядка со скоростью окисления ацетальдегида в уксусную кислоту на никелевом катализаторе, в присутствии воды и кислорода, для которого Виланд также принимал образование этиленгликоля в качестве промежуточной стадии.

В коротком предварительном сообщении Кона и Юри<sup>C, 5</sup> описаны следующие результаты изучения кинетики реакций кислородного обмена в водном растворе. Кислород гидроксидов и карбоксидов (кроме хлоруксусной кислоты) не обменивается в обычных условиях. В карбониле ацетона и ацетальдегида обмен идет. Для ацетона катализаторами служат ионы водорода и гидроксила, а также молекулы салициловой кислоты (но не ее анион). Сравнение скорости обмена в ацетоне со скоростью его энוליциации по-

казывает, что кислородный обмен, в противоположность водородному, не происходит путем энוליзации.

Робертс<sup>R, 2</sup> продолжил исследования Кона и Юри. Он нашел, что при комнатной температуре не происходит обмена между метиловым спиртом или нитробензолом и водой как в кислых, так и в щелочных растворах. Также не наблюдалось за двое суток обмена в растворе уксуснокислого свинца. В присутствии HCl уксусная кислота за 40 дней при 25° обменивает два атома кислорода. Столько же обменивает бензойная кислота при 100° за 4 часа как в присутствии HCl, так и без него.

Мерс<sup>M, 9</sup> нашел обмен обоих атомов кислорода в хлористоводородном глицине за сутки в растворе с  $\text{pH} \leq 1,9$ . Глицин в этих же условиях не дал обмена.

Довольно значительный материал по кислородному обмену, собранный за последние месяцы, дает неопределенные результаты, которые еще недостаточны для каких-либо обобщений; однако его достаточно для того, чтобы ожидать, что дальнейшее изучение этого обмена даст важные результаты, не менее интересные, чем те, которые были получены для обмена водорода на дейтерий.

### III. Неон

Изотопный состав. Неон был первым нерадиоактивным элементом, у которого была найдена изотопия. Пропуская пучок канальных лучей из ионов неона через параллельные электрическое и магнитное поле (метод парабол), Томсон обнаружил в 1912 г. наряду с  $\text{Ne}^{20}$  также примесь его изотопа  $\text{Ne}^{22}$ . Это наблюдение было подтверждено в первых же работах Астона 1919 г.<sup>A, 2</sup> с его масспектрографом. Вскоре после этого Астон сообщил о найденном им третьем изотопе  $\text{Ne}^{21}$ , оговорив, однако, недостоверность этого наблюдения. Существование  $\text{Ne}^{21}$  было окончательно доказано в 1928 г. в работе Хогнеса и Квельнеса<sup>H, 8</sup> с помощью масспектрографа Демстера. Указания Кальмана и Лазарева<sup>K, 1</sup> на существование нового изотопа  $\text{Ne}^{23}$  были опровергнуты Бейнбриджем<sup>B, 1</sup> и Блекнеем<sup>B, 13; S, 1</sup>. Ошибку следует, вероятно, приписать иону  $\text{Ne}^{22}\text{H}^+$ , который был принят за  $\text{Ne}^{23}$ .

Массы изотопов неона были точно измерены масспектрографическим методом. Из расстояния  $\text{Ne}^{20} -- \frac{1}{2} \text{A}^{10}$  в 0,01088 единиц атомного веса Астон<sup>A, 5</sup> нашел  $\text{Ne}^{20} = 19,9986 \pm 0,0006$ . Позднейшие измерения Бейнбриджа и Иордана<sup>B, 4</sup> дают для этого дублета большее расстояние  $0,01130 \pm 0,00020$ , откуда  $\text{Ne}^{20} = 19,99917 \pm 0,00019$ , величина, несколько меньшая найденной ими в более ранней работе. Для остальных изотопов измерения соответствующих дублетов дали  $21,00013 \pm 0,00029$  и  $21,99870 \pm 0,00040$ . Результаты обработки измерений Бейнбриджа, сделанной Ливингстоном и Бете<sup>L, 3</sup>, даны в табл. 1.

Новые работы дают близкие результаты для пропорции трех изотопов в атмосферном неоне. Для отношения  $\text{Ne}^{20}:\text{Ne}^{22}:\text{Ne}^{21}$  Воан, Вильямс и Тейт<sup>V, 1</sup> нашли 90,0:9,73:0,27; Блекней<sup>B, 13</sup> нашел 91,75:7,98:0,27 и Муравкин<sup>M, 2</sup> нашел 100:8,2:(0,28—0,30). Вероятно, следует отдать предпочтение первым числам, которые помещены в таблице Атомной комиссии на 1937 г.<sup>A, 6</sup>. Из этой пропорции и масс Бэйнбриджа вычисляется атомный вес атмосферного неона по химической шкале, очень близкий к величине, найденной из плотностей (табл. 1).

Спектр атомарного неона подтверждает результаты масспектрографического изучения изотопов неона.

Фракционирование изотопов неона перегонкой. Этот метод в комбинации с фракционной адсорбцией был применен Астоном<sup>A, 2</sup> еще в 1913 г. Прибор состоял из 4 колбочек из древесного угля, охлаждаемых жидким воздухом, в которых производилось фракционирование. Крайние фракции отбирались и подвергались дальнейшей обработке. После 3000 перегонок было получено 7 фракций, идентичных по плотности первоначальному газу.

Успешные результаты были недавно получены Кеезомом, Ван-Дейком и Гантессом<sup>K, 2</sup> в фракционной колонке высоты 2 м, эквивалентной 60 теоретическим тарелкам, с охлаждением посредством жидкого водорода. Из 420 л газообразного неона были получены 2 фракции по 5 л с атомными весами на 0,092 единиц меньше и 0,391 единиц больше первоначального. В следующей работе<sup>K, 3</sup> была применена колонка из 85 тарелок, каждая из которых вмещала 1 см<sup>3</sup> жидкости. Перегонка велась при температуре и давлении тройной точки. Равновесие установилось в 4 дня. Был получен ряд фракций с атомными весами от 20,043 до 20,785. Для разных фракций была определена упругость пара, которая оказалась линейной функцией от атомного веса. Тройная точка  $\text{Ne}^{22}$  на 0,1340° выше тройной точки  $\text{Ne}^{20}$ , а теплота испарения выше на 1,18 кал/моль.

Разделение диффузией. После того как фракционирование изотопов неона путем ряда последовательных перегонок не дало результатов, Астон применил дробную диффузию через пористые глиняные трубки. Порция газообразного неона многократно фракционировалась, в результате чего было получено различие в 0,13 единиц для атомных весов крайних фракций. Работа была прервана в 1914 г. с началом войны.

Метод разделения газов диффузией через глиняные трубки был доведен до высокого совершенства Герцом<sup>H, 4; H, 5</sup>. Им был применен способ, напоминающий работу фракционной колонки: последовательное фракционирование в многочленном агрегате, образующем замкнутую систему. Этот способ дал значительное разделение изотопов водорода, углерода, азота, кислорода и неона. Мы его рассмотрим более подробно. При диффузии смеси газов через по-

ристую перегородку происходит частичное их разделение из-за разной скорости диффузии, которая пропорциональна корням квадратным из молекулярных весов. Если мы попрежнему определим коэффициент разделения  $\alpha$  как отношение пропорции изотопов в крайних фракциях, то, как легко видеть, остается в силе соотношение (2) Релея с  $\alpha$ , определяемым отношением  $\sqrt{\frac{M_1}{M_2}}$ , где  $M_1$  и  $M_2$  ( $M_1 < M_2$ ) — молекулярные веса.

Аппарат Герца состоит из ряда ячеек, каждая из которых образована из двух глиняных трубок, вставленных в стеклянные маншоны, и ртутных пароструйных насосов (типа Лэнгмюра), служа-

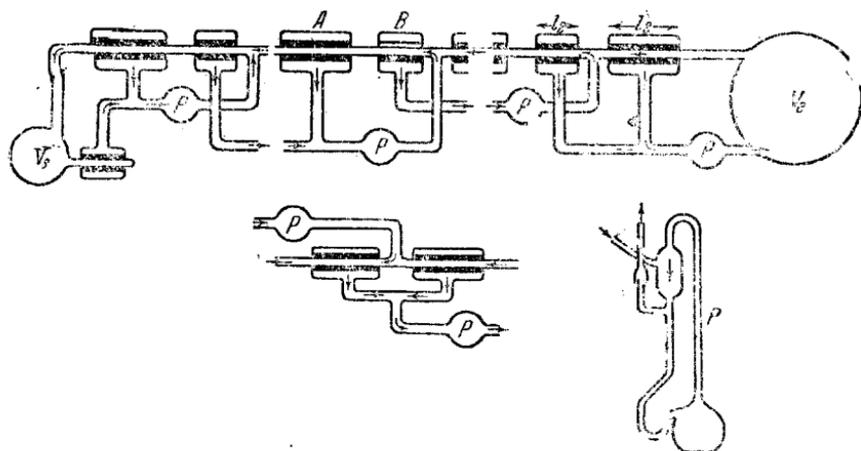


Рис. 4.

щих для перекачки газа от одной ячейки к другой. Крайние ячейки соединены с резервуаром  $V_p$ , в котором собирается легкая фракция, и приемником  $V_s$ , в котором собирается тяжелая фракция. На рис. 4 дана схема прибора Уолдрайджа и Смайса<sup>W, 5</sup>, принципиально не отличающегося от прибора Герца, одна из ячеек которого изображена схематически на том же рисунке внизу. Там же дано схематическое изображение одного из насосов  $P$ . Рассмотрим работу одной из средних ячеек. Газовая смесь поступает справа в пористую трубку  $B$ . Часть ее, обогащенная легкой компонентой после диффузии через трубку  $B$ , перекачивается обратно в предыдущую ячейку. Остальная часть поступает в трубку  $A$ , где опять ток газа разветвляется. Часть его диффундирует в маншон и имеет состав газа, входящего в  $B$  справа. Она перекачивается обратно к входу в трубку  $B$ . Тяжелая фракция поступает в следующую левую ячейку, где весь процесс повторяется. Легко видеть, что смешиваемые порции газа имеют приблизительно одинаковый состав и что во время работы прибора легкая фракция собирается в правом сосуде  $V_p$ , а тяжелая — в левом  $V_s$ , если насосы перекачивают газ слева направо. Степень фракционирова-

ния растет и затем достигает предела, отвечающего стационарному режиму прибора; она тем больше, чем больше число ячеек.

Герц нашел, что обогащение в одной ячейке подчиняется соотношению

$$q = \frac{f^\alpha}{1 - (1-f)^\alpha}, \quad (10)$$

где  $\alpha = \sqrt{\frac{M_1}{M_2}}$  — фактор разделения,  $q$  — изменение отношения плотностей обеих компонент смеси в тяжелой и легкой фракции, и

$$f = \frac{l_2}{2 + \frac{l_2}{l_1}}$$

( $l$  и  $l_2$  — длины трубок  $B$  и  $A$ ).

Если прибор состоит из  $p$  ячеек, то вместо  $q$  мы имеем  $q^p$ . В случае большого  $V_l$  по сравнению с  $V_s$ , как это обычно имеет место, и малого содержания тяжелой компоненты величина  $q$  близка к степени обогащения тяжелой компонентой в  $V_s$  по сравнению с первоначальной смесью. Более точно это соотношение установлено Уолдрайджем и Смайсом.

В первоначальном аппарате Герца  $l_1 = l_2$  или  $f = \frac{1}{3}$ . Этот случай — не наиболее благоприятный. Очевидно, что наибольшее обогащение будет при  $l_1 = 0$ , когда  $f = 1$ ; однако с увеличением  $f$  растет время, необходимое для достижения стационарного состояния. Поэтому вовсе упразднить трубки  $B$  невыгодно. Это неудобство тем больше сказывается, чем более обогащена смесь, так как в этом случае равновесие наступает более медленно. Поэтому целесообразно снабжать ячейки со стороны  $V_s$  более длинными трубками  $B$ , чем прилегающие к  $V_l$  при одинаковых длинах трубок  $A$ . Аппарат с трубками неодинаковой длины был построен Гарсеном<sup>H,2</sup>, значительно улучшившим этим работу аппарата Герца. Прибор состоял из 24 ячеек, что согласно (10) должно было дать в  $V_s$  обогащение изотопом  $\text{Ne}^{22}$  в 8,4 раза.

Диффузия велась при 10 мм давления в  $V_l$  и 7,5 мм в  $V_s$ . Стационарное состояние достигалось через несколько часов, после чего отношение  $\text{Ne}^{20}:\text{Ne}^{22}$  уменьшалось от 1:9 до 1:2,5, что отвечает обогащению в 7 раз, близкому к предсказанному. Аппарат состоял из 19 ячеек с  $l_1 = 0$  и 5 ячеек с  $\frac{l_2}{l_1} = 4$ . В этом приборе Гарсен подверг дальнейшему фракционированию тяжелую фракцию Герца с  $\text{Ne}^{20}:\text{Ne}^{22} = 1:2,5$  и получил 2:1. Тяжелая фракция снова два раза фракционировалась, после чего было достигнуто отношение  $\text{Ne}^{20}:\text{Ne}^{22} = 1:80$ , а легкая фракция давала чистый  $\text{Ne}^{20}$ , после того, как от нее отделялся  $\text{Ne}^{21}$  в пропорции  $\text{Ne}^{20}:\text{Ne}^{21} = 1:1$ . В следующей работе Гармсена, Герца и Шютце<sup>H,3</sup> был получен спектрально чистый  $\text{Ne}^{22}$ . В дальнейшем был построен аппарат из 48 ячеек с более мощными насосами, в ко-

тором Герц<sup>H,5</sup> отделил от водорода спектрально чистый дейтерий. Эти работы войдут в историю как первый случай полного разделения изотопов нерадиоактивных элементов.

Обогащение изотопом  $\text{Ne}^{22}$  в 10 раз было достигнуто Уолдрайжем и Смайсом на аппарате из 14 ячеек. Этим путем изучалась эффективность прибора, который был затем использован для фракционирования изотопов азота и углерода (см. ниже).

Важным усовершенствованием является второй тип аппарата Герца<sup>H,6</sup>, где диффузия через глиняные трубки заменена диффузией через струю паров ртути в самом насосе, перекачивающем газовую смесь из одной ячейки в другую. Принцип работы поясняется рис. 5. Слева изображено сопло пароструйного ртутного насоса обычного типа. Струя паров ртути поднимается по внутренней трубке вверх и, конденсируясь на вершугу наружной трубки, захватывает газ, поступающий в широкую трубку снизу. Одновременно часть газа диффундирует в направлении, перпендикулярном струе, попадая внутрь струи пара.

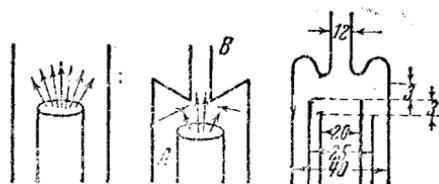


Рис. 5.

При этом происходит частичное фракционирование компонент смеси благодаря разной скорости их диффузии. Сужая наружную трубку над соплом (рис. 5, середина), можно значительно увеличить разделение. При таком устройстве откачивается в *B* лишь та часть газовой смеси, которая диффундировала через струю пара. Остальная часть остается в *A*. Окончательная форма сопла с размерами изображена на правой части рис. 5. Для лучшего действия разделяемый газ подводится к ртутной струе снизу через зазор, образованный внутренней и добавочной промежуточной трубкой. При этом устройстве струя выходящего газа вплотную соприкасается со струей пара ртути.

Работая под давлением в 1—2 мм, Герц получил с агрегатом из 6 насосов обогащение  $\text{Ne}^{22}$  в три раза. Прибор из 12 насосов дал через 45 мин. обогащение в 10 раз. За это время была достигнута концентрация  $\text{Ne}^{22}$  в 50% в тяжелой фракции. Степень обогащения в новом приборе примерно та же, что в старом с равным числом ячеек, но стационарное состояние устанавливается быстрее и прибор значительно проще по конструкции и в обращении.

Барвих<sup>B,5</sup> детально изучил режим прибора и разработал его теорию<sup>M,8</sup>. Окончательный прибор его состоит из 48 ячеек, способ соединения которых между собой ясен из рис. 6. Конечный резервуар  $V_L$  имел объем 10 л. Аппарат был заполнен смесью равных объемов неона и гелия при 2,2 мм давления. Через 2,5 часа устанавливалось стационарное состояние, при котором в  $V_S$  наблюдались в спектре лишь линии  $\text{Ne}^{22}$ , а в  $V_L$  — лишь линии  $\text{Ne}^{20}$ . Об успешном фракционировании изотопов кислорода в этом приборе сообщалось выше.

Шерр<sup>5,7</sup> построил прибор из 29 ячеек, в котором 100 см<sup>3</sup> неона дали через 10 час. (стационарное состояние) 1,5 см<sup>3</sup> тяжелой фракции, содержащей 80% Ne<sup>22</sup>.

Описанный прибор был применен Барвихом и Шюгце<sup>5,6</sup> для разделения изотопов аргона. Через 60 час. в легкой фракции было достигнуто отношение  $A^{40}:A^{36}:A^{38} = 100:12:0,6$  вместо первоначального 100:0,32:0,06. Анализ производился масспектрографом. Копферман и Крюгер<sup>8,9</sup> довели через 300 час. отношение  $A^{40}:A^{36}$  до 1:1. Ими было получено 0,5 л легкой фракции.

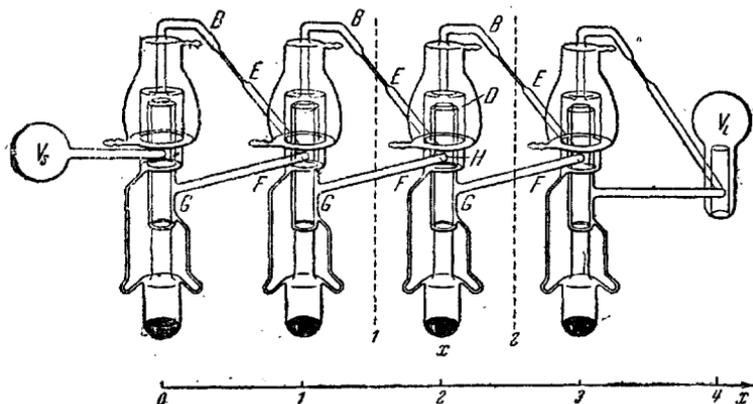


Рис. 6.

#### IV. УГЛЕРОД

Изотопный состав. Углерод имеет два стабильных изотопа  $C^{12}$  и  $C^{13}$ . Второй был обнаружен в 1929 г. Кингом и Берджем<sup>К,6</sup> в полосатом спектре  $C_2$ . Кант полосы 1,0 в банде Свина (переход  $^3\Pi \rightarrow ^3\Pi$ ) около 4737,1 Å, принадлежащий молекуле  $C^{12}_2$ , сопровождается более слабым кантом 4744,5 Å молекулы  $C^{12}C^{13}$ . Те же авторы<sup>К7; В,11</sup> нашли расщепление полос, вызванное изотопией в далеком ультрафиолетовом спектре CO (4-я положительная группа, переход  $^1\Pi \rightarrow ^1\Sigma$ ) и в фиолетовых полосах циана. Изотопия углерода была также обнаружена в раман-спектрах. Багавантам<sup>В,10</sup> нашел в спектре бензола, циклопропана и этана около частоты 985, 1175 и 974 см<sup>-1</sup> слабого спутника 992, 1188 и 993 см<sup>-1</sup>, принадлежащего молекулам перечисленных соединений, в которых один атом  $C^{12}$  заменен его изотопом  $C^{13}$ . Это наблюдение было подтверждено в новой работе Ченга, Хсу и Та-Ю-Ву<sup>С,4</sup>, которые нашли спутника частоты 990 см<sup>-1</sup>, принадлежащего молекуле с одним  $C^{12}$ , замещенным его изотопом  $C^{13}$  в раман-спектрах бензола, хлорбензола, бромбензола, толуола и циклогексана. Расстояние спутника составляет 7—11 см<sup>-1</sup>, а его интенсивность 6:100; расчет подтверждает правильность предложенного объяснения природы спутника.

Первоначальные грубые определения отношения  $C^{12}:C^{13}$ , сделанные Кингом и Берджем, дали неверную величину 400. Более точные спектральные определения Дженкинса и Орнштейна<sup>1,1</sup> дали величину отношения, равную 106 в согласии с последующими спектральными и масспектрографическими определениями. В новой работе Брози и Гаркинса<sup>2,24</sup> сравнение интенсивности упомянутого 1,0-банда обоих изотопных молекул  $C_2$  рекомендуется в качестве довольно точного и простого аналитического метода. Эти авторы нашли, что ни  $CO$ , ни  $CO_2$  не годятся для точных измерений из за наложения полосы 4835 Å. Вполне пригоден метан, который должен быть предварительно очищен от примеси водорода диффузией через палладий, если эта примесь имеется в значительном количестве. Фон и налагающаяся нулевая ветвь подавляются прибавлением гелия. Для хороших измерений необходимо, чтобы парциальное давление  $CH_4$  в разрядной трубке было в пределах от 0,1 до 0,5 мм, а парциальное давление гелия — от 12 до 20 мм. Эти авторы нашли в нормальном метане отношение  $92,2 \pm 3,7$  для  $C^{12}:C^{13}$ .

Масспектрографические измерения Воана, Тейта и Вильямса<sup>5,1</sup> дали  $91,6 \pm 2,2$  в отличие от более ранней работы тех же авторов<sup>1,1</sup>, где было найдено 100. Число 140, полученное Астоном<sup>3,3</sup>, вряд ли правильно, и помещение его в последних международных таблицах<sup>6,6</sup> необосновано.

Наиболее точные масспектрографические измерения массы атома  $C^{12}$  основаны на измерении дублета  $C^{12}H^1 - O^{16}$ , для которого Астон<sup>5,5</sup> нашел расстояние в  $36,01 \cdot 10^{-3}$  единицы атомного веса, а Бейнбридж и Иордан<sup>4,4</sup>  $(36,49 \pm 0,08) \cdot 10^{-3}$ . Отсюда первый автор получает  $12,00355 \pm 0,00015$ , а вторые:  $12,00428$  или  $12,00402 \pm 0,00007$ . Из энергетических балансов ядерных реакций Картан<sup>1,1</sup> нашел 12,0037. Первоначальное число Астона 12,0048, сохранившееся в некоторых таблицах, надо считать устаревшим.

Для  $C^{13}$  Бейнбридж и Иордан находят  $13,0079 \pm 0,0002$  из расстояния в  $(4,5 \pm 0,1) \cdot 10^{-3}$  единиц в дублете  $C^{12}H^1 - C^{13}$ . Данные Бейнбриджа легли в основу чисел Ливингстона и Бете, помещенных в табл. 1.

Вышеприведенные числа дают 12,011 для атомного веса природного углерода по химической шкале. Это число находится в прекрасном согласии с новыми тщательными прямыми определениями Бекстера и Геля<sup>7,7</sup> и с последней таблицей Комиссии атомных весов<sup>7,7</sup>, в которой прежнее число 12,00 заменено более правильным 12,010.

Вариации пропорции изотопов углерода в природных условиях до сих пор не наблюдались.

Фракционирование изотопов углерода. Заметные успехи в разделении изотопов углерода были до сих пор получены лишь методами диффузии и химического обмена.

Уолдрайдж и Дженкинс<sup>3,3</sup> построили аппарат типа, предложенного Герцом с глиняными трубками, состоящий из 34 ячеек. Диф-

фузии подвергались 25 л метана при 8 мм давления. Через 12 час. было достигнуто стационарное состояние. Тяжелая фракция объемом в 200 см<sup>3</sup> при 6 мм давления содержала 6,6% C<sup>13</sup> вместо начальных 0,95%. Анализ производился по спектру смеси CH<sub>4</sub> с аргоном 1:20 при общем давлении в разрядной трубке в 100 мм. На фотографиях, приложенных к работе, ясно виден кант 4744 Å банда Свина молекулы C<sup>12</sup>C<sup>13</sup> (наряду с кантом 4737 Å молекулы C<sup>12</sup>C<sup>12</sup>), который значительно интенсивнее в тяжелой фракции. Следует отметить, что в обогащенном образце появился также кант молекулы C<sup>13</sup>C<sup>13</sup>, впервые наблюдаемый в эмиссионных спектрах (Сенфорд<sup>5,10</sup> наблюдал его раньше в звездных спектрах). Положение его отвечает расчету. В следующей работе Уолдрайджа и Смайса<sup>W,4; W,5</sup> было достигнуто вдвое большее обогащение: тяжелая фракция содержала около 16% C<sup>13</sup>. Сосуды V<sub>1</sub> и V<sub>5</sub> (рис. 4) имели объемы 22 л и 0,3 л. Перепад давлений в них составлял около 4 мм при 10—11 мм в V<sub>1</sub>. Стационарное состояние достигалось через 24 часа, после чего можно было отбирать ежесуточно по 300 см<sup>3</sup> тяжелой фракции (около 1,2 мг метана). Ниже будут описаны результаты фракционирования изотопов азота в том же приборе. Авторы указывают на то, что обогащение тяжелыми изотопами углерода и азота могло бы быть увеличено вдвое при пропускании диффундирующей смеси через разрядные трубки, в которых идет процесс: 2 C<sup>12</sup>C<sup>13</sup> = C<sub>2</sub><sup>12</sup> + C<sub>2</sub><sup>13</sup> или 2 N<sup>14</sup>N<sup>15</sup> = N<sub>2</sub><sup>14</sup> + N<sub>2</sub><sup>15</sup>, так как, например, между C<sub>2</sub><sup>12</sup> и C<sub>2</sub><sup>13</sup> разность молекулярных весов вдвое больше, чем между C<sub>2</sub><sup>12</sup> и C<sup>12</sup>C<sup>13</sup>. Этот прием был с успехом применен Герцом при разделении изотопов водорода.

Шерр<sup>S,7</sup> в приборе из 29 насосов (второй метод Герца с диффузией через пары ртути) получил 1,5 см<sup>3</sup> 5—5,5% C<sup>13</sup>H<sub>4</sub>, что отвечает фактору разделения Q = 13. Автор надеется довести в своем приборе обогащение до 12% C<sup>13</sup>.

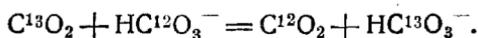
Реакции изотопного обмена открывают перспективы к получению значительных количеств соединений углерода, существенно обогащенных тяжелым изотопом. На табл. 3 даны константы равновесия и коэффициенты разделения для 7 таких реакций. Величины α значительно отличаются от единицы, но все же они настолько близки к ней, что значительное разделение может быть достигнуто лишь при многократно повторенном обмене. Для этого может служить фракционная колонка, в которой вместо воды и пара двигаются навстречу друг другу две фазы, между которыми происходит изотопный обмен, например раствор CO<sub>4</sub><sup>2-</sup> и газобразный CO<sub>2</sub>. Пример аналогичного применения фракционной колонки мы уже имели в фракционировании изотопов лития. Другой пример, относящийся к фракционированию изотопов азота, будет подробно рассмотрен ниже. Согласно табл. 3 наиболее благоприятен обмен CO — CO<sub>2</sub>, ведущий к концентрированию тяжелого изотопа CO<sub>2</sub>. Однако осуществление этого процесса в виде замкнутого цикла связано со значительными техническими затруднениями.

ТАБЛИЦА 3

Константы равновесия и коэффициенты разделения для изотопных реакций обмена

Реакция	$K_{273,1}$	$K_{298,1}$	$K_{600}$	$\alpha_{273,1}$	$\alpha_{298,1}$	$\alpha_{600}$
$\text{CO}_2^{16} + \text{CO}_2^{18} = 2\text{CO}^{16}\text{O}^{18}$	3,9990	3,9993	4,0000	0,9997	0,9998	1,0000
$\text{C}^{18}\text{O} + \text{C}^{12}\text{O}_2 = \text{C}^{12}\text{O} + \text{C}^{13}\text{O}_2$	1,098	1,086	1,029	1,098	1,086	1,029
$\text{C}^{13}\text{O}_2 + \text{C}^{12}\text{O}_2 = \text{C}^{12}\text{O}_2 + \text{C}^{13}\text{O}_2$	1,015	1,012	0,997	1,015	1,012	0,997
$\text{C}^{12} + \text{C}^{13}\text{O} = \text{C}^{13} + \text{C}^{12}\text{O}$		1,074	1,030		1,074	1,030
$\text{C}^{12} + \text{C}^{13}\text{O}_2 = \text{C}^{13} + \text{C}^{12}\text{O}_2$		0,989	1,002		0,989	1,002
$\text{Cl}^{35} + 2\text{HCl}^{37} = \text{Cl}^{37} + 2\text{HCl}^{35}$	1,007	1,006	1,003	1,004	1,003	1,0015
$\text{Br}^{79} + 2\text{HBr}^{81} = \text{Br}^{81} + 2\text{HBr}^{79}$	1,001	1,0008	0,99994	1,0005	1,0004	0,99997
$\text{Li}^6\text{H} + \text{Li}^7 = \text{Li}^7\text{H} + \text{Li}^6$	1,028	1,025	1,008	1,028	1,025	1,008
$\text{N}_2^{14} + 2\text{N}^{15}\text{O} = \text{N}_2^{15} + 2\text{N}^{14}\text{O}$	1,033	1,030	1,015	1,016	1,015	1,007

Обмен С—СО требует работы при высоких температурах, когда  $\alpha$  приближается к единице. Остается обмен между газообразным  $\text{CO}_2$  и раствором карбоната. Можно было ожидать столь же благоприятных результатов от обмена с раствором бикарбоната, с которым работать проще



Расчет константы равновесия этой реакции не мог быть сделан. В небольшом сообщении Юри, Эгена и Кейстона<sup>U,5</sup> описываются предварительные результаты, полученные этим путем. Была применена описанная выше большая колонка с вращающимися конусами для разделения изотопов кислорода. Сверху в нее подавался 25% бикарбонат калия. Внизу колонки из этого раствора выделялся  $\text{CO}_2$  кипячением с серной кислотой. Газ двигался снизу вверх навстречу раствору. При этом он отдавал свежему бикарбонату часть своего тяжелого изотопа. Пройдя колонку, газ выпускался из нее наружу. В первом опыте, продолжавшемся 45 час., раствор подавался со скоростью 50 см<sup>3</sup>/мин, а во втором, продолжавшемся 12 час., скорость была вдвое больше. Достигнуто было обогащение  $\text{C}^{13}$  в первом случае на 30% и во втором — на 15%. Это отвечает переносу 0,78 и 0,39  $\text{C}^{13}$  через колонку, так как ее заполнение составляло 240 г углерода в виде  $\text{KHCO}_3 + \text{CO}_2$ . Из этих данных легко найти коэффициент разделения, если вспомнить, что перенос равен  $vtN_0(\alpha - 1)$ , где  $vt$  — введенное в колонку количество углерода за время  $t$  и  $N_0$  — первоначальное содержание  $\text{C}^{13}$  в нем. При  $N_0 = 0,0106$  получаем для обоих опытов  $\alpha = 1,013$  и  $1,014$ , что близко к числу 1,012, вычисленному для реакции с карбонатом при 25°.

Важно отметить, что первоначально фракционирование не удавалось. Авторы приписали это слишком медленному течению реакции образования угольной кислоты при растворении в воде. Тогда они прибавили в качестве катализатора энзим карбогидразу в виде

хлороформового раствора вытяжки красных кровяных шариков быка. После этого были достигнуты упомянутые выше результаты. Повидимому, все же скорость реакции была недостаточно большой, так как полученное обогащение отвечало лишь примерно 10 теоретическим тарелкам, вместо 200—400 при фракционировании воды в той же колонке. Этой работой ограничивается применение химических методов для разделения изотопов углерода.

## V. Азот

Изотопный состав. Изотопию у азота обнаружил Ноде<sup>N,1</sup> в 1929 г. в спектре NO ( $\gamma$ -полосы перехода  ${}^2\Sigma \rightarrow {}^2\Pi$  в области 2052—2269 Å), где наряду с полосами  $N^{14}O$  с тремя изотопами кислорода он наблюдал также канты полос, приписанные им молекуле  $N^{15}O^{16}$ . Существование изотопа  $N^{15}$  было окончательно доказано Герцбергом<sup>H,7</sup> на полосах  ${}^3\Pi \rightarrow {}^3\Pi$  спектра  $N_2$ . Пропорция обоих изотопов  $N^{14} : N^{15} = 346$ , найденная Мерфи и Юри<sup>M,3</sup> по полосатым спектрам NO, находится в хорошем согласии с новыми измерениями над спектром  $N_2$  Уолдрайджа и Смайса<sup>W,5</sup>, но расходится с более достоверными масспектрографическими измерениями, которые дают число, близкое к 265 (Воан, Вильямс и Тайт<sup>V,1</sup> нашли  $265 \pm 8$ ; Валь, Гэфмен и Гиппль<sup>W,1</sup> — от 262 до 268 и Юри с сотрудниками<sup>U,6</sup>  $263 \pm 1$ ). Это же число приведено в последней таблице Атомной комиссии<sup>A,6</sup>  $N^{14} : N^{15} = 99,62 : 0,38$ . Оно дает правильное значение атомного веса азота по химической шкале (табл. 1).

Масспектрографические определения масс обоих изотопов дают у разных авторов хорошо сходящиеся числа. Наиболее точные измерения принадлежат Бэйнбриджу и Иордану<sup>B,2</sup>, которые нашли расстояние в  $0,01074 \pm 0,00020$  единицу в дублете  $N^{14}N^1 - N^{15}$ . Оно хорошо подтверждается энергетическим балансом ядерной реакции  $N^{14} + D^2 = N^{15} + H^1$ , для энергии которой вычисляется 8,57 MeV вместо наблюдаемых 8,53. Сопоставляя это расстояние в дублете с полученными раньше данными, Бэйнбридж и Иордан<sup>B,3</sup> находят для масс атомов величины  $14,0076 \pm 0,0002$  и  $15,0050 \pm 0,0003$ . Те же числа нашел Маттаух<sup>M,1</sup>, сопоставляя свои новые масспектрографические измерения с данными других авторов. Астон<sup>A,4</sup> получил для легкого изотопа  $14,0073 \pm 0,0005$ . Значение 15,0027 для  $N^{15}$ , полученное раньше Берджем<sup>B,12</sup> из упомянутых спектральных измерений Герцберга, слишком мало.

Другие стабильные изотопы, кроме  $N^{14}$  и  $N^{15}$  у азота, повидимому, отсутствуют. Изменения изотопного состава в природном азоте и его соединениях не было до сих пор обнаружено. Этот вопрос еще не изучался.

Фракционирование изотопов азота физическими методами. Разная упругость пара жидких  $N^{14}N_3$  и  $N^{15}N_3$  может быть так же использована для фракционирования изотопов азота, как была использована разная упругость пара  $H_2O^{18}$  и  $H_2O^{16}$  для фракционирования изотопов кислорода.

Первая попытка определения  $\alpha = \frac{P_{N^{14}H_3}}{P_{N^{15}H_3}}$  была сделана Валем, Гэфменом и Гипплем<sup>W,1</sup> в 1935 г. Это первая работа по разделению изотопов азота. Порция жидкого аммиака испарялась до остатка в 1/32800 часть от первоначального количества. В этом остатке отношение  $N^{14}:N^{15}$  уменьшилось от 268 до 254. Применение формулы (2) Релея дает  $\alpha = 1,0052$  при температуре кипения аммиака под атмосферным давлением. Ошибки масспектрографического анализа вносят в это число ошибки порядка  $\pm 0,0013$ . Авторы считают полученное ими значение для коэффициента разделения  $\alpha$  преуменьшенным из-за разбрызгивания аммиака при кипении. Такая сравнительно большая величина для  $\alpha$  позволяла ожидать хороших результатов от фракционирования жидкого аммиака. Можно сослаться на пример воды, где при  $\alpha = 1,003$  получается существенное обогащение изотопом  $O^{18}$ . Авторы применили фракционную колонку с вакуумной рубашкой высоты 3 м и внутреннего диаметра 25 мм. Аммиак внизу колонки испарялся со скоростью 2 л/час, а наверху конденсировался и возвращался в виде флегмы. После нескольких часов работы конденсат дал увеличение  $N^{14}:N^{15}$  лишь от 268 до  $274 \pm 4$ . В этой же работе описывается другая неудачная попытка обнаружить изменение изотопного состава аммиака при его ректификации в промышленных условиях.

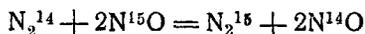
Позднее выяснилось, что величина для  $\alpha$ , найденная Валем с сотрудниками, слишком велика. Юри и Эген<sup>U,3</sup> измерили ее более тщательно. Они подвергали изотермической перегонке без кипения при разных температурах порции жидкого аммиака до остатка в 1/15—1/70. Изменение отношения  $N^{14}:N^{15}$  измерялось также в масспектрографе. Среднее из 6 опытов:  $\alpha = 1,0025 \pm 0,0003$ . Влияние температуры не было обнаружено. Эта величина коэффициента разделения значительно меньше той, которую нашли Валь, Гэфмен и Гиппль. Принимая во внимание стоимость жидкого аммиака, она не сулит хороших перспектив этому способу фракционирования.

Вероятно, более благоприятные результаты дало бы фракционирование жидкого азота или воздуха. Выше упоминалось о соответствующем патенте Крауса<sup>K,9</sup>.

Значительное разделение изотопов азота было достигнуто в упомянутом приборе Уолрайджа и Смайса<sup>W,5</sup>, построенном по типу прибора Герца (фракционная диффузия через глиняные трубки). Было получено 300 см<sup>3</sup> тяжелой фракции при 6 мм давления, в которой содержание  $N^{15}$  возросло в 10 раз (до 30%). Это обогащение отвечало вычисленной величине. Режим работы тот же, что и при фракционировании изотопов углерода в метане. Определение содержания  $N^{15}$  производилось спектральным путем по интенсивности кантов полос  $N^{15}O$  в области 3000 Å. Достигнутое в этой работе обогащение значительно превосходит все, что было получено другими авторами, но выход обогащенного продукта очень мал: меньше 3 мг азота в сутки.

Большой принципиальный интерес представляет применение обменной ионной адсорбции  $\text{NH}_4^+ - \text{Na}^+$  на пермутите. Выше указывалось, что Тейлор и Юри<sup>T,2</sup> получили этим путем заметное фракционирование изотопов лития. Для этого они пропускали раствор хлористого лития через 10-метровую колонку, наполненную пермутитом. Опыт был повторен с раствором хлористого аммония. Однократное пропускание этого раствора через колонку дало увеличение содержания  $\text{N}^{15}$  в нем на 10<sup>0</sup>%. Интересно отметить, что здесь адсорбируется преимущественно тяжелый изотоп в противоположность литию, где тяжелый изотоп накапливается в растворе. Причина этого различия сейчас не может быть объяснена.

Применение изотопного обмена. Расчет Юри и Грейф<sup>U,1</sup> константы равновесия реакции



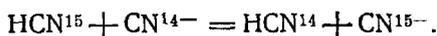
показывает, что для нее  $\alpha = 1,016$  при 0° и 1,007 при 327° (табл. 3). Этот обмен должен, таким образом, вести к заметному фракционированию изотопов азота; однако реакция практически непригодна из-за невозможности количественного конвертирования  $\text{N}_2$  в  $\text{NO}$  и, обратно, при низких температурах, необходимого для непрерывного процесса. Можно было по аналогии ожидать хороших результатов от легко осуществимого обмена



константа равновесия которого сейчас не может еще быть вычислена. Первая попытка Валя, Гефмена и Гиппля<sup>W,1</sup> применения этой реакции окончилась неудачей. Они пользовались колонкой высоты 7,5 м с насадкой. Снизу поступал в нее газообразный аммиак, а сверху вода. После 6 час. работы отношение  $\text{N}^{14} : \text{N}^{15}$  в уходящем сверху аммиаке увеличилось на величину, едва превышающую точность анализа (от 262 до 270). Отсутствие заметного разделения следует приписать неудачной постановке опыта. В колонку поступал непрерывно свежий аммиак, так что она работала как прибор с одной единственной теоретической тарелкой и притом слишком короткое время. Ниже описывается работа Юри с сотрудниками, где при правильной работе было получено значительное разделение.

Прежде чем приступить к окончательным опытам, Юри и Этен<sup>U,3</sup> приблизительно определили коэффициент распределения для реакций рассматриваемого типа. В первом опыте аммиак вымывался из водного раствора струей воздуха до небольшого остатка. Последний обнаружил лишь очень малое недостоверное обогащение тяжелым изотопом. Во втором опыте к концентрированному водному раствору хлористого аммония последовательно прибавлялся небольшими порциями раствор гидроокиси натрия. После каждой прибавки образовавшийся аммиак вытеснялся струей воздуха. Начальное количество  $\text{NH}_4\text{Cl}$  было 0,61 моля, а остаток 0,052 моля.

В последнем отношении  $N^{14}:N^{15}$  уменьшалось от 250,2 до 233,8, что по формуле Релея дает  $\alpha = 1,027$ . Значительно лучше результаты с применением этой же реакции опубликовал Огава<sup>6,1</sup>, но Юри и Этен считают, что эта работа содержит значительные ошибки, так как из нее вытекает невероятно большой коэффициент разделения  $\alpha = 1,7-1,8$ . В той же работе Юри и Этен кратко упоминают о значительном концентрировании  $N^{15}$  в газообразном цианистом водороде в результате обменной реакции



В недавней работе Юри, Гэфмена, Сода и Фокса<sup>U,6</sup>, на которой мы остановимся подробнее, описывается метод получения больших количеств солей аммония, значительно обогащенных тяжелым изотопом  $N^{15}$ . Этот метод, идея которого была предложена Юри еще в 1935 г., имеет большое значение также и для разделения изотопов других элементов. Принцип его заключается в использовании фракционной колонки для реакции обмена. Если, например, нужно применить для концентрирования  $N^{15}$  реакцию



то жидкая смесь в колонке должна быть заменена раствором хлористого аммония, а ее пар — газообразным аммиаком. Оба должны двигаться в колонке навстречу друг другу. Выйдя из колонки, аммиак, отдавший часть своего  $N^{15}$  раствору, выпускается наружу, а хлористый аммоний, немного обогащенный изотопом  $N^{15}$ , конвертируется в аммиак, который возвращается в колонку, вступая в ней в соприкосновение со свежими порциями раствора. При такой работе фракционной колонки к ней полностью применима изложенная выше теория с той лишь разницей, что коэффициент разделения  $\alpha$ , входящий в зависимости, выведенные выше, представляет собой не отношение упругостей пара, а отношение пропорции изотопов в растворе и паре, вычисляемое из константы равновесия<sup>B,19; U,1</sup>.

Для только что упомянутой реакции  $\alpha$  имеет величину порядка 1,02. Простой расчет показывает, что нужно  $\alpha$  около  $1,02^{100}$ , т. е. 100 тарелок для обогащения  $N^{15}$  в 8 раз. Таким образом значительное разделение изотопов требует применения мощных фракционных колонок, отвечающих большому числу теоретических тарелок.

В работе Юри, Гэфмена, Сода и Фокса была использована та самая колонка с вращающимися конусами, которая служила Пеграму и Юри для фракционирования изотопов кислорода, а Юри и Этену — для фракционирования изотопов углерода. Раствор соли аммония подавался на верх колонки, а получаемый из него аммиак — вниз ее. Самая колонка была подробно описана выше, а расположение вспомогательных приборов схематически изобра-

жено на рис. 7. Раствор соли аммония подается на верх колонки с помощью поршневого насоса *A*. Пройдя колонку *B*, он перекачивается центробежным насосом *C* в смеситель *D*, куда поступает также раствор щелочи, перекачиваемый поршневым насосом *E*. Освобождающийся аммиак, пройдя через холодильник и водоотделитель *F*, возвращается в низ колонки и, пройдя через нее, поглощается водой в небольшой поглотительной колонке *G*, откуда он в растворенном виде покидает прибор. Остатки аммиака, не выделившиеся в смесителе *D*, выделяются в кипятильнике *J*, обогреваемом паром, куда поступает смесь. Кипятильник снабжен колонкой *H*, в которой аммиак отделяется от водяных паров. Работа велась под уменьшенным давлением, для чего служил вакуумный насос *K*. Раствор аммиака и отработанный раствор соли удалялись из аппарата через клапаны *L* и *M*. Колонка *H* имела высоту 2,13 м и диаметр 16 мм, а колонка *G* — высоту 90 см и диаметр 7,5 см.

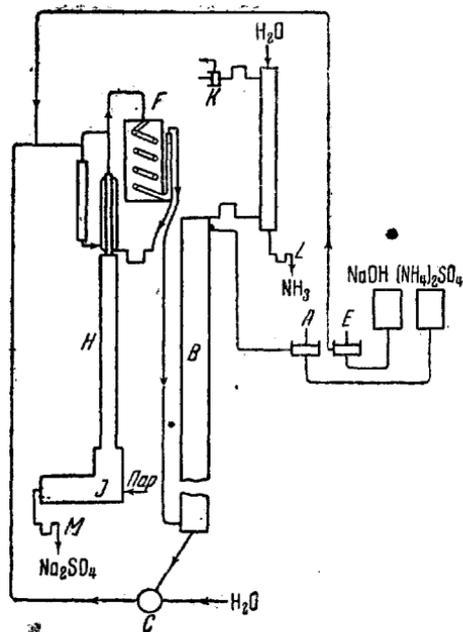


Рис. 7.

Изоотопный анализ производился в масспектрографе, для чего азот освобождался из пробы раствора аммиака действием гипобромита натрия. Точность измерения отношения  $N^{15}:N^{14}$  была порядка 1%. Очень важно было полное возвращение аммиака из раствора соли аммония, прошедшей через колонку, обратно в нее. Расчет показывает, что потеря 1/50000 аммиака уменьшила бы концентрирование вдвое при той скорости процесса, которая была применена. Оказалось, что выходящий из *J* раствор содержал не больше  $1 \cdot 10^{-6}$  часть аммиака. Из зависимостей (8) и (9) видно, что увеличение наполнения (в данном случае — количества азота в приборе) пропорционально увеличивает время, необходимое для достижения стационарного состояния. Так как насос *C* не может работать иначе, как со значительным объемом, то для уменьшения *H* в него подавалась вода. Работа при уменьшенном давлении выгодна тем, что это также уменьшает *H* и, одновременно, облегчает выделение аммиака из раствора его соли.

Предварительные опыты были поставлены с маленькой колонкой

из 15 пар конусов. Равновесие в ней достигалось через 3—5 час. Испытаны были водные растворы сернокислого (15—35%) и азотнокислого (60%) аммония, а также 7% раствор аммиака в воде и в метиловом спирте. Величина  $\alpha$  была особенно велика в 31—34%  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . Полагая  $\alpha = 1,021$  (см. ниже), было получено  $p = 8$ , т. е. около двух пар конусов на одну теоретическую тарелку. Для растворов аммиака было положено  $\alpha = 1,006$  на основании прежних исследований. Это дает  $p = 7—8$  теоретических тарелок в воде и  $p = 8—12$  в спирте.

В большой колонке было проведено 6 предварительных опытов по 10—16 час. Применение формулы (8) позволяло найти величины  $N$  и  $p$ , не ожидая достижения окончательного равновесия. Первые три опыта с водным аммиаком и с азотнокислым аммонием велись при большой скорости подачи в 75—108  $\text{см}^3/\text{мин}$ , а последние — с водным и спиртовым раствором аммиака и с сернокислым аммонием при скорости подачи в 10—12  $\text{см}^3/\text{мин}$ . Промежуточные анализы подтвердили формулу (8). Выражение

$$N - N_0 = N \ln \frac{N}{N_0}$$

линейно изменялось со временем<sup>1)</sup>. Из наклона соответствующей кривой можно было вычислить отношение  $\frac{H}{p}$  при заданной  $\alpha$ . Первый член (8) в описываемых условиях опыта близок к нулю. Заполнение  $H$  было принято равным 4480  $\text{см}^3$  раствора, на основании аналитического определения аммиака в приборе.

В первых 3 опытах скорость подачи была слишком большой. Равновесие между газом и раствором на конусах не успевало устанавливаться, и  $p$  было равно лишь 25—29 теоретическим тарелкам. Во второй серии с гораздо меньшей скоростью подачи  $p = 135—207$ . Для расчета были заданы вышеприведенные величины  $\alpha$ . Опыты велись при давлении от 15 до 40  $\text{мм}$  Hg.

Окончательные опыты велись с 31% сернокислым аммонием при давлении 8  $\text{мм}$  и скорости подачи раствора 15  $\text{см}^3/\text{мин}$ . Для предохранения от коррозии к раствору прибавлялся 1% хромовкислого аммония. Оба опыта велись по 12 дней. За этот срок стационарное состояние было достигнуто и было получено обогащение  $\text{N}^{15}$  до 2,5 и 2,3%, т. е. в 6 и 6,5 раза. Всего оба опыта дали 61 г  $\text{NH}_4\text{Cl}$  с 2,5%  $\text{N}^{15}$ , 244 г с  $> 2\%$  и 1087 г с 0,7—1,5%.

<sup>1)</sup> У Юри благодаря несколько иному способу расчета вместо выражения

$$N - N_0 = N_0 \ln \frac{N}{N_0}$$

дано

$$(1 - N_0) \ln \frac{1 - N_0}{1 - N} + N_0 \ln \frac{N_0}{N}.$$

Оба идентичны для малых  $N$  и  $N_0$ .

Величина  $\alpha$  в обоих опытах оказалась 1,013 и 1,021, что было найдено из разности между количествами поступившего и ушедшего  $N^{15}$ . Число теоретических тарелок было 85 и 91, что при 621 паре конусов значительно меньше той величины, которая ожидалась. Малую величину  $p$ , несмотря на сравнительно медленную работу, авторы приписывают малой скорости поглощения аммиака раствором, что мешает полному использованию колонки. Отчасти это зависит от жирной пленки на поверхности жидкости, вносимой загрязнениями. Следует напомнить, что при фракционировании воды та же колонка дала  $p$  до 430 тарелок при скорости подачи воды 33  $см^3/мин.$

В недавней работе Сода, Горхема и Юри<sup>T,5</sup> сообщается о новых успехах в разделении изотопов азота. Была использована та же реакция изотопного обмена между раствором азотнокислого аммония и аммиаком. Авторы построили агрегат из трех приборов для фракционирования. Последние были рассчитаны таким образом, что перенос тяжелого изотопа через поперечное сечение каждой из трех колонок в единицу времени было одним и тем же. Для этого производительность каждого следующего члена агрегата была задана в  $\beta$  раз меньшей, чем предыдущего, где  $\beta$  — обогащение в одном члене. Величина  $\beta$  была задана равной 10, исходя из чего были выбраны размеры колонок на основании предварительных опытов с отдельными секциями. На самом деле, было получено лишь  $\beta = 7$ . Три фракционных колонки имели размеры: первая 15,2 м длины и 76 мм диаметра, вторая 12,2 м длины и 25 мм диаметра и третья 7,6 м длины и 9 мм диаметра. Колонки были сделаны из стекла со сплошной насадкой. Колонки были разделены на секции по 4,5 м высоты, так что весь аппарат мог быть помещен в обычном лабораторном помещении. Перекачивание раствора от одной секции на другую производилось сжиманием резиновых трубок. В опубликованном сообщении были применены лишь последние два члена агрегата. Они дали после двух недель работы обогащение  $N^{15}$  в 46 раз, т. е. до 14,8%. Производительность отвечала приращению  $N^{15}$  в 150 мг за сутки в концентрате. Авторы считают, что после того как будет введен в строй также и первый член, можно будет получать около 1,5 г 60%  $N^{15}$  в сутки.

В этом же приборе было получено увеличение содержания изотопа серы  $S^{34}$  в 3 раза, т. е. до 6,8%, применяя обменную реакцию между раствором бисульфата натрия и сернистым ангидридом. При этом был использован лишь третий член агрегата.

Один из образцов концентрата  $N^{15}H_3$ , обогащенный в 1,7 раза изотопом  $N^{15}$ , был применен Шенгеймером, Риттенбергом, Фоксом, Кестоном и Ратнер<sup>S,2</sup> в качестве индикатора для изучения промежуточного метаболизма азота в организме. Из этого аммиака были получены глицин и гиппуровая кислота. Специальными опытами было установлено отсутствие обмена  $N^{14}$ — $N^{15}$  между гиппуровой кислотой и аммиаком или глицином, а также между глицином и аммиаком или тирозином. После инъекции гиппуровой кис-

лоты, обогащенной тяжелым изотопом азота, в гиппуровой кислоте мочи было обнаружено  $\frac{2}{3}$  этого обогащения. После инъекции глицина в мочу переходило лишь  $\frac{2}{3}$  первоначального обогащения. Эти наблюдения указывают на то, что гиппуровая кислота всасывается в желудочном тракте и что глицин может служить материалом для ее синтеза в организме.

На табл. 4 сопоставлены наиболее существенные и практически важные результаты фракционирования изотопов элементов, рассмотренных в этом обзоре. Концентрация продукта выражена в процентном содержании того изотопа, пропорция которого в исходном материале меньше. Отношение содержания в концентрате к первоначальному отвечает степени обогащения. Суточный выход обогащенного продукта дан приблизительно.

ТАБЛИЦА 4

## Достигнутое разделение изотопов

Элемент	Метод	Продукт	Концентрация обогащенного изотопа в %	Степень обогащения	Выход в сутки продукта
Литий	Обмен $\text{Li}^+$ в растворе с амальгамой	$\text{LiCl}$	17,3	2:1	$\sim 10 \text{ г}^{\text{L},1}$
	Масспектрограф	$\text{LiCl}$	Полное разделение		2—3 мг <sup>R,1</sup>
Углерод	Диффузия	$\text{CH}_4$	6,6	7:1	1 мг <sup>W,3</sup>
	Обмен $\text{CO}_2$ — $\text{HCO}_3^-$	$\text{KHCO}_3$	1,3	1,3:1	25 г <sup>U,5</sup>
Азот	Диффузия Обмен $\text{NH}_3$ — $\text{NH}_4^+$	$\text{N}_2$	3	10,5:1 <sup>1)</sup>	3 мг <sup>W,5</sup>
			2,5	6,5:1 <sup>2)</sup>	10 г <sup>U,6</sup>
		$\text{NH}_4\text{Cl}$	14,8	46:1	1 г <sup>T,5</sup>
Кислород	Фракционная перегонка воды Диффузия	$\text{H}_2\text{O}$	0,9	5:1	200 г <sup>H,9</sup>
		$\text{H}_2\text{O}$	9	50:1	3 мг <sup>B,5</sup>
Неон	Диффузия	Ne	Полное разделение несколько мг <sup>H,8</sup>		

1) Считая согласно авторам работы  $\text{N}^{14} : \text{N}^{15} = 365$ .

2) Считая  $\text{N}^{14} : \text{N}^{15} = 265$ .

## ЛИТЕРАТУРА

- A, 1. E. Abel, E. Bratu u. O. Redlich, Z. physik. Chem., A 173, 353, 1935.  
 A, 2. F. W. Aston, Isotopes (Изотопы, 1923).  
 A, 3. F. W. Aston, Proc. Roy. Soc., A 149, 400, 1935.  
 A, 4. F. W. Aston, Nature, 137, 613, 1936.  
 A, 5. F. W. Aston, Nature, 137, 337; 138, 1094, 1936; 139, 922, 1937.  
 A, 6. 2-й отчет Атомной комиссии, Union Intern. de Chim. на 1937 г.  
 A, 7. Отчет Комиссии атомн. весов на 1938 г., Union Intern. de Chim.  
 A, 8. F. W. Aston, Nature, 130, 21, 1932.  
 B, 1. K. T. Bainbridge, Phys. Rev., 43, 1060, 1933.  
 B, 2. K. T. Bainbridge a. E. B. Jordan, Phys. Rev., 49, 883, 1936.  
 B, 3. K. T. Bainbridge a. E. B. Jordan, Phys. Rev., 50, 98, 1936; 51, 1007, 1937.  
 B, 4. K. T. Bainbridge a. E. B. Jordan, Phys. Rev., 51, 384, 1937.  
 B, 5. H. Barwich, Z. Physik, 100, 166, 1936.  
 B, 6. H. Barwich u. W. Schütze, Naturwiss., 24, 663, 1936; Z. Physik, 105, 395, 1937.  
 B, 7. G. P. Baxter a. A. H. Hale, J. Am. Chem. Soc., 58, 510, 1936; 59, 506, 1937.  
 B, 8. J. W. Beams a. F. B. Haynes, Phys. Rev., 50, 491, 1936; J. W. Beams a. A. W. Masket, ibid, 51, 384, 1937.  
 B, 9. R. P. Bell, J. Chem. Phys., 2, 164, 1934.  
 B, 10. J. S. Bhagavantam, Proc. Ind. Acad. Sc., A 2, 86, 1935.  
 B, 11. R. T. Birdge, Nature, 124, 182, 1929.  
 B, 12. R. T. Birdge, Phys. Rev., 37, 841, 1931.  
 B, 13. W. Bleakney, Phys. Rev., 43, 1050, 1056, 1933.  
 B, 14. E. Blumenthal a. J. B. Herbert, Trans. Farad. Soc., 33, 849, 1937.  
 B, 15. A. K. Brewer, Phys. Rev., 47, 571, 1935.  
 B, 16. A. K. Brewer, Phys. Rev., 49, 635, 889, 1936.  
 B, 17. A. K. Brewer, J. Chem. Phys., 4, 350, 1936.  
 B, 18. A. K. Brewer a. O. Baudisch, J. Am. Chem. Soc., 59, 1578, 1937.  
 B, 19. А. И. Бродский, Успехи химии, 6, 152, 1937.  
 B, 20. А. И. Бродский и Н. П. Скрынникова, Журнал физич. химии, 6, 1429, 1935.  
 B, 21. А. И. Бродский, Журнал физич. химии, 9, 755, 1937.  
 B, 22. А. И. Бродский, О. К. Скарре и В. А. Александрович, Журнал физич. химии, 10, 538, 1937.  
 B, 23. А. И. Бродский, О. К. Скарре, Е. И. Донцова и М. М. Слупкая, Журнал физич. химии, 10, 731, 1937.  
 B, 24. A. R. Brosi, a. W. D. Harkins, Phys. Rev., 52, 472, 1937.  
 C, 1. L. Cartan, C. R., 201, 1363, 1935.  
 C, 2. G. Champetier et P. Regnault, Bull. Soc. Chim. (5), 4, 592 1937.  
 C, 3. J. D. Cockroft a. E. T. S. Walton, Proc. Roy. Soc. A 144, 704, 1934.  
 C, 4. H. C. Cheng, C. F. Hsueh a. Ta-Jou-Wu, J. Chem. Phys., 6, 8, 1938.  
 C, 5. M. Cohn a. H. C. Urey, J. Chem. Phys., 6, 176, 1938.  
 D, 1. M. Dole, J. Chem. Phys., 4, 778, 1936.  
 D, 2. C. Drucker, Trans. Farad. Soc., 33, 660, 1937.  
 D, 3. M. Dole, J. Chem. Phys., 4, 268, 1936.  
 D, 4. S. C. Datta, J. N. E. Day a. C. K. Ingold, J. Chem. Soc. London, 1968, 1937.  
 E, 1. A. Eucken u. K. Bratzler, Z. physik. Chem. A 174, 269, 1935.  
 E, 2. A. Eucken u. K. Bratzler, Z. physik. Chem., A 174, 273, 1935.  
 F, 1. A. a. L. Farkas, J. Chem. Phys., 2, 468, 1934.  
 F, 2. A. Farkas, Trans. Farad. Soc., 33, 552, 1937.  
 F, 3. R. H. Fowler, Proc. Roy. Soc., A 144, 452, 1937.

- G, 1. C. H. Greene a. R. J. Voskuyl, *J. Am. Chem. Soc.*, **58**, 693, 1936.
- H, 1. O. Halpern a. Ph. Gross, *J. Chem. Phys.*, **3**, 452, 1935.
- H, 2. H. Harmsen, *Z. Physik*, **82**, 589, 1933.
- H, 3. H. Harmsen, G. Hertz u. W. Schütze, *Z. Physik*, **90**, 703, 1934.
- H, 4. G. Hertz, *Z. Physik*, **79**, 108, 700, 1932.
- H, 5. G. Hertz, *Naturwiss.*, **21**, 884, 1933.
- H, 6. G. Hertz, *Z. Physik*, **91**, 810, 1934; **19**, 35, 1923.
- H, 7. G. Herzberg, *Z. physik. Chem.*, B **9**, 43, 1930.
- H, 8. T. R. Hogness a. H. M. Kvalnes, *Nature*, **122**, 441, 1928.
- H, 9. J. R. Huffman a. H. C. Urey, *Ind. Eng. Chem.*, **29**, 531, 1937.
- H, 10. J. Horiuti a. G. Okamoto, *Sc. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. Tokyo*, **28**, 231, 1936.
- H, 11. J. B. M. Herbert a. J. Lauder, *Trans. Farad. Soc.*, **34**, 432, 1938.
- J, 1. F. A. Jenkins a. L. S. Ornstein, *Proc. Amsterd. Acad.*, **35**, 10, 1212, 1932.
- J, 2. Th. O. Jones a. N. F. Hall, *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 259, 1937.
- K, 1. H. Kallman a. W. Lasareff, *Z. Physik*, **80**, 237, 1933.
- K, 2. W. H. Keesom, H. van Dijk a. J. Haantjes, *Physica*, **1**, 1109, 1934.
- K, 3. W. H. Keesom a. J. Haantjes, *Physica*, **2**, 981, 986, 1935.
- K, 4. J. Kendall a. Crittenden, *Proc. Nat. Acad.*, **9**, 75, 1923.
- K, 5. J. Kendall, *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 2612, 1933.
- K, 6. A. King a. R. T. Birdge, *Nature*, **124**, 127, 1929; *Phys. Rev.*, **34**, 376, 1929.
- K, 7. A. S. King a. R. T. Birdge, *Phys. Rev.*, **35**, 133, 1930; *Astrophys. J.*, **72**, 19, 1930.
- K, 8. H. Kopfermann u. H. Krüger, *Z. Physik*, **105**, 389, 1937.
- K, 9. A. Krauss, *DRP (J. G.)* 632071.
- L, 1. G. N. Lewis a. R. T. Macdonald, *J. Am. Chem. Soc.*, **58**, 2519, 1936.
- L, 2. Lindemann, *Proc. Roy. Soc.*, **99**, 1921.
- L, 3. M. S. Livingston a. H. A. Bethe, *Rev. Mod. Phys.*, **9**, 373, 1937.
- M, 1. J. Mattauch, *Phys. Rev.*, **50**, 617, 1936.
- M, 2. H. Murawkin, *Ann. d. Phys.*, **8**, 203, 353, 974, 1931.
- M, 3. G. M. Murphy a. H. C. Urey, *Phys. Rev.*, **41**, 141, 1932.
- M, 4. G. M. Murphy a. P. F. Brandt, *J. Chem. Phys.*, **5**, 274, 1937.
- M, 5. Л. В. Мысовский, „Физика атомного ядра“, 1936.
- M, 6. N. Morita a. T. Titani, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **12**, 104, 1937.
- M, 7. N. Morita a. T. Titani, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **11**, 695, 1936.
- M, 8. D. Mac Gillavry, *Trans. Farad. Soc.*, **33**, 433, 1937.
- M, 9. W. H. Mears, *J. Chem. Phys.*, **6**, 295, 1938.
- N, 1. S. M. Naudé, *Phys. Rev.*, **34**, 1499, 1929; **36**, 333, 1930.
- O, 1. E. Ogawa, *Nature*, **138**, 294, 19 6; *Bull. Chem. Soc. Japan*, **11**, 425, 428, 1936; *Rev. Phys. Chem. Japan*, **11**, 131, 1937.
- O, 2. M. L. Oliphant, *Nature*, **137**, 396, 1937.
- O, 3. M. L. Oliphant, Kempton a. E. Rutherford, *Proc. Roy. Soc.*, A **149**, 406, 1935.
- O, 4. M. L. Oliphant, E. S. Shire a. B. M. Crowther, *Nature*, **133**, 377, 1934; *Proc. Roy. Soc.*, A **146**, 922, 1934.
- O, 5. K. Okaba a. T. Titani, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **12**, 11, 1937.
- O, 6. G. Okamoto, J. Horiuti, K. Hirota, *Sci. Pap. Inst. Phys. a. Chem. Res. Tokyo*, **29**, 223, 1936.
- R, 1. L. H. Rumbaugh, *Phys. Rev.*, **49**, 882, 1936; **50**, 681, 1936.
- R, 2. J. Roberts, *J. Chem. Phys.*, **6**, 294, 1938
- S, 1. M. B. Sampson a. W. Bleakney, *Phys. Rev.*, **50**, 456, 1936.
- S, 2. R. Schoenheimer, D. Rittenberg, M. Fox, A. S. Keston a. S. Ratner, *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 1768, 1937.
- S, 3. E. R. Smith a. H. Matheson, *Bur. Stand. Sci. Rep.* **17**, 625, 1936.

- S, 4. W. R. Smythe, L. H. Rumbaugh a. S. S. West, Phys. Rev., 45, 220, 724, 1934.  
S, 5. W. R. Smythe a. A. Hemmendinger, Phys. Rev., 51, 146, 178, 1937.  
S, 6. R. Sherr, a. W. Bleakney, Phys. Rev., 59, 882, 1936.  
S, 7. R. Sherr, Phys. Rev., 51, 1007, 1937.  
S, 8. D. F. Stedman, Canad. J. Res., B 13, 114, 1935.  
S, 9. O. Stern, Phys. Rev., 51, 1028, 1937.  
S, 10. R. F. Sanford, Publ. Astronom. S. Pacific, 41, 271, 1929.  
T, 1. J. T. Tate, P. T. Smith a. A. L. Vaughan, Phys. Rev., 43, 1054, 1933.  
T, 2. T. I. Taylor a. H. C. Urey, J. Chem. Phys., 5, 597, 1937.  
T, 3. B. Topley a. H. Eyring, J. Chem. Phys., 2, 217, 1934.  
T, 4. В. И. Черняев, Усп. Физ. Наук, 14, 685, 1934.  
T, 5. H. G. Thode, J. E. Gorham a. H. C. Urey, J. Chem. Phys., 6, 296, 1938.  
U, 1. H. C. Urey a. L. Greiff, J. Am. Chem. Soc., 57, 321, 1935.  
U, 2. H. C. Urey a. G. H. Teal, Rev. Mod. Phys., 7, 34, 1935.  
U, 3. H. C. Urey a. A. H. W. Aten, Jr., Phys. Rev., 50, 575, 1936.  
U, 4. H. C. Urey, G. B. Pegram a. J. R. Huffman, J. Chem. Phys., 4, 623, 1936; Phys. Rev., 49, 883, 1936.  
U, 5. H. C. Urey, A. H. W. Aten a. A. S. Keston, J. Chem. Phys., 4, 682, 1936.  
U, 6. H. C. Urey, J. R. Huffman, H. G. Thode a. M. Fox, J. Am. Chem. Soc., 59, 1407, 1937; J. Chem. Phys., 5, 856, 1937.  
V, 1. A. L. Vaughan, J. H. Williams a. J. T. Tate, Phys. Rev., 46, 327, 1934.  
W, 1. M. H. Wahl, J. F. Huffman a. J. A. Hipple, J. Chem. Phys., 3, 435, 1935.  
W, 2. H. E. Wirth, Th. G. Thompson a. C. L. Utterback, J. Am. Chem. Soc., 57, 400, 1935.  
W, 3. D. E. Wooldridge a. F. A. Jenkins, Phys. Rev., 49, 404, 1936.  
W, 4. D. E. Wooldridge a. F. A. Jenkins, Phys. Rev., 49, 704, 1936.  
W, 5. D. E. Wooldridge a. W. R. Smythe, Phys. Rev., 50, 233, 1936.  
W, 6. H. F. Walton a. J. H. Wolfenden, Trans. Farad. Soc., 34, 436, 1938.
-