

О. К. СКАРРЕ и А. И. БРОДСКИЙ

**КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ТЯЖЕЛОГО ИЗОТОПА КИСЛОРОДА  
И ИЗОТОПНЫЙ АНАЛИЗ ВОДЫ***(Представлено академиком А. Н. Фрумкинским 2 VII 1938)*

Для концентрирования изотопа кислорода  $O^{18}$  нами была применена фракционная разгонка воды, которая для этой цели особенно пригодна, как показали исследования Геффмена и Юри (1). После нескольких предварительных опытов со стеклянной колонкой в 180 см высоты (2) нами была построена значительно более эффективная металлическая колонка по типу колонки, предложенной Юри. В этой колонке тарелки заменены опрокинутыми конусами. Конусы, вращающиеся на общем аксиальном валу, чередуются с неподвижными конусами, периферические кромки которых образуют стенку колонки. На подвижных конусах флегма растекается тонким слоем и разбрызгивается, а затем стекает на неподвижные конусы через зазор у стенки колонки. С неподвижных конусов флегма стекает на нижележащие подвижные через центральное отверстие, через которое также проходит вал. Пары проходят этот же путь в обратном направлении. Такая конструкция обеспечивает тесное соприкосновение между флегмой и паром, позволяя уместить на небольшой длине максимальное число теоретических тарелок. Наша колонка имеет высоту 200 см и диаметр 15 см. Она содержит 400 штампованных конусов с углом в  $30^\circ$ , выбранным на основании предварительных проб. Внизу помещен небольшой кипятильник, испаряющий около 1.2 л/час воды. На верхний конус через вентиль и трубчатый теплообменник поступает свежая вода, которая добавляется к флегме. Пары отсасываются масляным насосом, работа которого обеспечивает пониженное давление в 20—25 см Hg во время работы колонки. Колонка и вспомогательные к ней части изготовлены из медной 0.5-мм жести. Подробное описание и чертеж колонки будут даны в ближайшем сообщении. На основании проб нами была принята скорость вращения вала в 250 об/мин.

Изотопный анализ концентратов производился одновременным определением разности  $\Delta d$  плотностей анализируемой и первоначальной воды и такой же разности  $\Delta n$  показателей преломления. Подробности анализа приведены в одной из прежних работ (3). Там же было указано на то, что в результате анализа значительная недостоверность вносится недостаточным знанием влияния содержания  $H_2O^{18}$  на показатель преломления воды. Поэтому нами было непосредственно определено содержание  $O^{18}$  по плотности воды, полученной рекомбинацией кислорода образца с обычным водородом из Киппа ( $Zn + H_2SO_4$ ). Этим путем вода почти целиком освобождалась от избыточного действия и остающаяся избыточная плотность  $\Delta d'_{\gamma}$  с точностью до пары  $\gamma$  ( $1 \gamma = 1 \cdot 10^{-6}$ ) зависела лишь от избыточного  $O^{18}$ . Для

разложения воды был построен специальный электролизер, позволяющий разлагать током до 6 А количества воды до 10 см<sup>3</sup> без значительного нагревания.

Сравнение обоих способов анализа позволяет найти разность показателей преломления H<sub>2</sub>O<sup>18</sup> и H<sub>2</sub>O<sup>16</sup>, для которой в трех случаях\* было получено +0.00061, +0.00076 и +0.00062 вместо сомнительной прежней величины +0.0008, точность которой мы тогда оценили в 100%. Новый коэффициент дает результаты, практически совпадающие с прежними: даже для сравнительно концентрированных растворов, полученных в этой работе, поправка равна лишь 2—3 γ. Тем более это справедливо для природных вод, для которых недостоверность нового числа с избытком перекрывается ошибками в определении Δ*d* (=1/3 γ) и Δ*n* (=1·10<sup>-7</sup>). Дальнейшим подтверждением правильности полученного нами коэффициента может служить сравнение величин Δ*n*'<sub>у</sub> и Δ*d*'<sub>у</sub>, измеренных после удаления избыточного дейтерия. Из данных табл. 1 получаем для отношения этих разностей величину 7.5·10<sup>-3</sup> (в среднем) вместо вычисляемой 6.5·10<sup>-3</sup>. Полученная нами величина для разности показателей преломления H<sub>2</sub>O<sup>18</sup> и H<sub>2</sub>O<sup>16</sup> достоверна, но точность ее невелика (порядка 15%), хотя и вполне достаточна для аналитических целей. Более точное значение сможет быть найдено после получения более высоких концентратов в большой колонке, к монтажу которой мы приступаем (мы надеемся получить в 10-метровой колонке обогащение O<sup>18</sup> в 8—10 раз).

Принимая для чистой H<sub>2</sub>O<sup>18</sup> то же Δ*d*, что и для чистой D<sub>2</sub>O<sup>16</sup>, вычисляется для первой рефракция (при 20° для желтой He-линии) на 0.015 ед. более высокая, чем для обыкновенной воды (3.713), в то время как для D<sub>2</sub>O<sup>16</sup> рефракция на 0.038 ед. меньше, чем для обыкновенной воды. Таким образом из трех изотопных молекул наиболее деформируема H<sub>2</sub>O<sup>18</sup>.

Таблица 1

№ опыта	До удаления дейтерия		После удаления дейтерия		Δ <i>d</i> <sub>х</sub>	Δ <i>d</i> <sub>у</sub>
	Δ <i>d</i>	Δ <i>n</i>	Δ <i>d</i> ' <sub>у</sub>	Δ <i>n</i> ' <sub>у</sub>		
I . . . . .	75	-10.0·10 <sup>-7</sup>	40	+2.5·10 <sup>-7</sup>	32	43
II . . . . .	495	-39.0·10 <sup>-7</sup>	91	+7.0·10 <sup>-7</sup>	106	89
III . . . . .	204	-35.5·10 <sup>-7</sup>	103	+8.5·10 <sup>-7</sup>	100	104
Нижняя флегма . . . . .	431	-24.5·10 <sup>-7</sup>	72	+5.0·10 <sup>-7</sup>	67	64
Верхняя флегма . . . . .	72	- 7.0·10 <sup>-7</sup>	—	—	26	46

Всего было сделано три опыта концентрирования тяжелых изотопов: первый при атмосферном давлении, а остальные два при 23—24 см Hg. Для третьего опыта была использована обогащенная флегма, оставшаяся на конусах после второго опыта. После третьего опыта была собрана нижняя половина и верхняя половина флегмы (по 350 см<sup>3</sup>), которые также были подвергнуты анализу. В табл. 1 приведены величины Δ*d* и Δ*n* до и после удаления избыточного дейтерия, а также доли Δ*d*<sub>х</sub> и Δ*d*<sub>у</sub> приращения плотности за счет дейтерия и за счет тяжелого кислорода, вычисленные из данных второго и третьего столбцов. В табл. 2 даны *V*—объем (постоянный) в кипятильнике в см<sup>3</sup>, *φ*—количество добавляемой свежей воды в см<sup>3</sup>/час, *t*—время непрерывной работы колонки в часах, *t*<sup>o</sup>—температура кипения,

\* Концентрат I из-за слишком малого Δ*n* не смог быть использован для этих вычислений.

$X$  и  $Y$ —факторы обогащения дейтерием и тяжелым кислородом, вычисленные из  $\Delta d_x$  и  $\Delta d_y$  табл. 1, полагая эти разности равными 17.9  $\gamma$  и 171  $\gamma$  для простой воды и чистой  $\text{H}_2\text{O}^{16(3)}$ .

Таблица 2

№ опыта	$V$	$w$	$t$	$t^\circ$	$X$	$Y$	$p_y$	$t_x$	$t_y$
I . . . . .	230	750	76	100	2.76	1.26	75	67	82
II . . . . .	260	800	80	69	6.90	1.52	63	86	78
III . . . . .	260	730	93	69	6.56	1.61	72	90	87
Нижняя флегма . . . . .	—	—	—	—	4.77	1.37	—	—	—
Верхняя флегма . . . . .	—	—	—	—	2.45	1.28	—	—	—

Количество теоретических тарелок, которым отвечала колонка в описанных условиях работы, и время, необходимое для получения заданного обогащения, могут быть вычислены из зависимости:

$$t = \frac{V\alpha(X-1)}{w(\alpha-1)} + \frac{H(X-1-\ln X)}{w(\alpha-1)p \ln \alpha},$$

вытекающей из теории колонки, которая будет дана в ближайшей работе [см. также (4)]. Эта формула применима также и для предельного обогащения, достигаемого ко времени  $[t]$ , когда предельные  $X$  и  $Y$  равны  $\alpha^{p+1}$ , где  $\alpha$ —коэффициент разделения. Для  $\alpha$  нами были взяты значения из работы Валя и Юри (5):  $\alpha_x = 1.026$  и  $1.053$  для дейтерия и  $\alpha_y = 1.003$  и  $1.0065$  для  $\text{O}^{18}$  при  $100^\circ$  и  $70^\circ$ . Величина  $H$ —объем флегмы в колонке (без кипятильника)—была определена заполнением колонки спиртом определенной концентрации и вымыванием его избытком воды. Она оказалась близкой к  $1\ 000\ \text{см}^3$ . Во всех трех опытах было достигнуто стационарное состояние с предельным обогащением (для данных условий работы.) Число теоретических тарелок, вычисленное по изотопам кислорода ( $p_y$ ), дано в табл. 2, равно как и время, необходимое для достижения стационарного состояния по дейтерию  $[t_x]$  и по кислороду  $[t_y]$ . Это время в обоих случаях и для трех опытов имеет один порядок величины, но интересно, что число теоретических тарелок, вычисленных по дейтерию, вдвое меньше, чем по тяжелому кислороду ( $p_x = 44-35$ ). Таким образом колонка достигает стационарного состояния относительно обоих изотопов приблизительно одновременно, но эффективность ее действия для них неодинакова. Примерно тот же результат был получен в работе Юри, Пеграма и Геффмена (6). Объяснить его причину мы сейчас не в состоянии.

Для обогащения нижней  $n_1$  и верхней  $n_2$  половины флегмы теория дает:

$$n_1 = \frac{2(X - \sqrt{X})}{p \ln \alpha}; \quad n_2 = \frac{n_1}{\sqrt{X}}.$$

Отсюда вычисляется для нижней половины флегмы 4.5 по дейтерию и 1.46 по  $\text{O}^{18}$  вместо найденных 4.8 и 1.37, а для верхней половины 1.8 и 1.15 вместо найденных 2.5 и 1.28.

Полученное нами концентрирование тяжелого изотопа кислорода на 60% достаточно для изучения обменных реакций с ним, уже начатого в нашей лаборатории, и для применения его в качестве изотопного индикатора. Наша колонка в описанных условиях работы эквивалентна 70 (в среднем) теоретическим тарелкам по отношению к изотопам кислорода, т. е. около  $\frac{1}{3}$  теоретической тарелки на одну пару конусов или на 1 см длины.

Данные этой работы носят предварительный характер. Исследование колонки продолжается, но дальнейшее ее изучение не внесет в эти данные значительных изменений.

Химико-технологический институт и  
Институт физической химии Академии Наук  
УССР им. Л. В. Писаржевского.

Поступило  
7 VII 1938.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> J. P. Huffmann a. H. C. Urey, *Ind. Eng. Chem.*, **29**, 531 (1937). <sup>2</sup> А. И. Бродский, В. А. Александрович и О. К. Скарре, *ЖФХ*, **10**, 538 (1937). <sup>3</sup> А. И. Бродский, О. К. Скарре, Е. И. Донцова и М. М. Слущкая, *ЖФХ*, **10**, 731 (1937). <sup>4</sup> H. C. Urey, J. P. Huffmann, H. G. Thode a. M. Fox, *J. Chem. Physics*, **5**, 856 (1937). <sup>5</sup> M. H. Wahl a. H. C. Urey, *J. Chem. Physics*, **3**, 411 (1935). <sup>6</sup> H. C. Urey, G. V. Pegram a. J. R. Huffmann, *ibid.*, **4**, 623 (1936).