Доклады Академии наук СССР
1955. Том 100, № 1

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Я. М. ВАРШАВСКИЙ и С. Э. ВАЙСБЕРГ

О ЗАКОНОМЕРНОСТЯХ РАВНОВЕСНОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ДЕЙТЕРИЯ ПРИ РЕАКЦИЯХ ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА ВОДОРОДА

(Представлено академиком В. А. Каргиным 27 VII 1954)

Равновесное распределение дейтерия при реакциях изотопного обмена характеризуется коэффициентом распределения

$$\alpha = \frac{([D]/[H])_1}{([D]/[H])_2}, \qquad (1)$$

т. е. числом, показывающим, во сколько раз отношение равновесных концентраций дейтерия [D] и протия [H] в компоненте (1) больше этого же отношения в компоненте (2). Связь между величиной α и константами равновесия была дана А. И. Бродским [1].

Константа равновесия обменной реакции зависит: 1) от характера чисто статистического распределения дейтерия между реагирующими молекулами и 2) от различной степени неравноценности изотопов водорода в молекулах обоих веществ. Первый фактор выражается отношением чисел симметрии; он не приводит к обогащению дейтерием одного из веществ при обменных реакциях. Обогащение обусловлено только вторым фактором.

Для того чтобы рассчитать величину α для определенной обменной реакции, нужно знать K и K_∞. Вычисление величины K_∞ не вызывает трудностей. Что же касается величины K, то ее можно рассчитать методом статистических сумм по формуле, предложенной независимо различными авторами [2-4]:

$$K_{ij} = K_{ij\infty} \frac{\left(\prod \frac{\omega_i}{\omega_{i-1}} \frac{1-\exp\left[-\frac{hc}{kT}\omega_{i-1}\right]}{1-\exp\left[-\frac{hc}{kT}\omega_i\right]} \right)}{\left(\prod \frac{\omega_j}{\omega_{j-1}} \frac{1-\exp\left[-\frac{hc}{kT}\omega_{j-1}\right]}{1-\exp\left[-\frac{hc}{kT}\omega_j\right]} \right)} \times$$

$$\times \frac{\exp\left\{-\frac{hc}{2kT}\left[\left(\sum\omega_i\right) + z_i - \left(\sum\omega_{i-1}\right) - z_{i-1}\right]\right\}}{\exp\left\{-\frac{hc}{2kT}\left[\left(\sum\omega_j\right) + z_j - \left(\sum\omega_{j-1}\right) - z_{j-1}\right]\right\}}. \qquad (2)$$

Произведения и суммы берутся по всем основным колебательным частотам ω соответствующих молекул. Индексы i и j указывают, к каким дейтерозамещенным реагирующих молекул обоих веществ эти частоты относятся. Величины z выражают суммарные поправки на ангармоничность колебаний *.

* Из формулы (2), в частности, следует, что $\lim_{T\to\infty} K_{ij} = K_{ij\infty}$.

Для каждой из реакций водородного обмена между двумя веществами, содержащими по нескольку атомов водорода, существуют свои K и K_∞ и, следовательно, в принципе свой α. Суммарное распределение дейтерия должно складываться из распределений, характерных для каждой из реакций. Для вычисления суммарного α следовало бы вычислить значения α для всех реакций и взять каждое из них с определенным весом в зависимости от концентрации дейтерия. Это очень сложно, а в ряде случаев невозможно.

Таблица 1

Вещество	α	b	$\beta_{10}°$	$\beta_{80}°$	$\beta_{25}°$
H_2	0,8484	418,7	3,54	3,10	2,83
CH_4	0,5071	894,5	10,74	8,09	6,63
C_2H_6	0,4640	932,8	11,20	8,33	6,77
C_2H_4	0,4632	936,8	11,33	8,42	6,84
C_6H_6	0,4128	984,7	11,89	8,70	6,99
NH_3	0,5611	889,4	11,68	8,81	7,23
H_2O	0,6344	852,1	11,62	8,87	7,34
HF	0,7340	757,3	9,73	7,66	6,47
PH_3	0,5337	696,8	5,76	4,62	3,95
H_2S	0,6291	633,1	5,46	4,47	3,88
HCl	0,7245	572,1	5,11	4,26	3,75
AsH_3	0,5312	639,3	4,71	3,85	3,34
H_2Se	0,6099	580,2	4,42	3,68	3,23
HBr	0,7192	517,3	4,20	3,57	3,18
HJ	0,7178	453,7	3,38	2,93	2,64

Нами сделано допущение, что значения α для всех обменных реакций между данными веществами равны и совпадают со значением суммарного α. Легко показать, что это допущение эквивалентно предположению о чисто статистическом распределении дейтерия между различными дейтеропроизводными одного и того же вещества. Как показывает анализ точных расчетных данных, в случае воды ([5]) и аммиака ([5]) это допущение оправдывается с точностью около 5% (при +25°). Оно должно оправдываться также для любых других молекул, а тем более для молекул с бо́льшим молекулярным весом *.

Приняв указанное допущение, можно вычислить α для любой из реакций. Практически удобнее пользоваться выражением α для суммарной реакции, в которое входят частоты колебаний только полностью дейтерированных и не содержащих дейтерия форм:

$$\alpha = \frac{\left(\prod \frac{\omega_n}{\omega_0} \frac{1-\exp\left[-\frac{hc}{kT}\omega_0\right]}{1-\exp\left[-\frac{hc}{kT}\omega_n\right]}\right)^{1/n} \exp\left\{-\frac{hc}{2kT}\frac{1}{n}\left[\left(\sum\omega_n\right)+z_n-\left(\sum\omega_0\right)-z_0\right]\right\}}{\left(\prod \frac{\omega_m}{\omega_0'} \frac{1-\exp\left[-\frac{hc}{kT}\omega_0'\right]}{1-\exp\left[-\frac{hc}{kT}\omega_m\right]}\right)^{1/m} \exp\left\{-\frac{hc}{2kT}\frac{1}{m}\left[\left(\sum\omega_m\right)+z_m-\left(\sum\omega_0'\right)-z_0'\right]\right\}}, \quad (3)$$

где n и m — числа атомов водорода в молекулах соответствующих веществ. Числитель в выражении (3) содержит частоты колебаний молекул только одного вещества, а знаменатель — только другого. Поэтому α можно представить как отношение двух величин (β), каждая из которых относится к определенному веществу и не зависит от того, с каким веществом оно вступает в реакцию обмена. Эти величины мы называем β-факторами:

$$\beta = \left(\prod \frac{\omega_n}{\omega_0} \frac{1-\exp\left[-\frac{hc}{kT}\omega_0\right]}{1-\exp\left[-\frac{hc}{kT}\omega_n\right]}\right)^{1/n} \exp\left\{-\frac{hc}{2kT}\frac{1}{n}\left[\left(\sum\omega_n\right)+z_n-\left(\sum\omega_0\right)-z_0\right]\right\}. \quad (4)$$

* Исключением является молекулярный водород, погрешность для которого составляет ~20% (при 25°).

Легко видеть, что β-фактор зависит от температуры. Для сравнительно небольших интервалов температур зависимостью предэкспоненты от температуры можно пренебречь. Тогда выражение для β-фактора примет вид:

$$\beta = ae^{b/T}, \tag{4a}$$

где

$$= \left(\prod \frac{\omega_n}{\omega_0} \frac{1 - \exp\left\{ -\frac{hc}{kT} \omega_0 \right\}}{1 - \exp\left\{ -\frac{hc}{kT} \omega_n \right\}} \right)^{1/n} \cong \text{const};$$

$$b = -\frac{hc}{2k} \frac{1}{n} \left[\left(\sum \omega_n \right) + z_n - \left(\sum \omega_0 \right) - z_0 \right] = \text{const}'.$$

В табл. 1 приведены результаты нашего расчета величин a и b, а также β-факторов при 20; 50 и 75° для ряда водородосодержащих веществ*. Для того чтобы получить величину α, следует разделить β-фактор одного вещества на β-фактор другого. Концентрирование дейтерия должно наблюдаться в веществе, β-фактор которого больше.

Из данных, приведенных в табл. 1, легко видеть, что величины β-факторов веществ, в которых водород связан с неметаллами одного и того же периода таблицы Д. И. Менделеева, близки между собой; в то же время для гидридов неметаллов разных периодов β-факторы значительно различаются. Величины β-факторов максимальны для гидридов неметаллов первого периода и уменьшаются по мере перехода к последнему периоду**. Таким образом, для различных пар гидридов неметаллов одного и того же периода наблюдается почти равномерное распределение дейтерия ($\alpha \cong 1$), тогда как распределение дейтерия между гидридами неметаллов разных периодов значительно отличается от равномерного ($\alpha \neq 1$). Этот вывод подтверждается имеющимися в литературе опытными данными.

Таблица 2

Гидрид	$\beta_{20°}$	Гидрид	$\beta_{20°}$	Гидрид	$\beta_{20°}$
H_2	3,54	AlH	2,17	CuH	2,59
LiH	1,72	SiH	3,03	ZnH	2,06
BH	2,82	PH	3,73	HBr	4,20
CH	4,22	HCl	5,11	RbH	1,41
NH	6,50	KH	1,45	SrH	1,66
OH	7,40	CaH	1,75	AgH	2,37
HF	9,73	MnH	2,18	CdH	1,86
NaH	1,64	CoH	2,71	HJ	3,38
MgH	1,90	NiH	2,77	CsH	1,38

Приведенные в табл. 1 значения β-факторов для гидридов различных поливалентных элементов весьма близки, соответственно, к значениям β-факторов соединений, в которых эти элементы связаны одновременно с водородом и с другими атомами или радикалами. Так например, β-факторы аминов и иминов близки к β-фактору аммиака, β-факторы гидроокисей — к β-фактору воды и т. д.

Для выяснения вопроса о том, как зависит β-фактор от строения атома, связанного с водородом, следует перейти от рассмотрения гидридов с насыщенными валентностями к двухатомным гидридам. При этом в случае многовалентных элементов придется рассматривать радикалы типа CH, NH, OH, SH и т. д. Результаты расчета β-факторов двух-

* При расчете β-факторов и α не вводились поправки на ангармоничность колебаний и вместо нулевых частот брались наблюдаемые.

** Величина β-фактора молекулярного водорода (нулевой период) не охватывается этой закономерностью.

атомных молекул и радикалов приведены в табл. 2. На рис. 1 дана зависимость величины β-факторов двухатомных гидридов от атомного номера элемента, связанного с водородом. Легко видеть, что величины β-факторов двухатомных гидридов, в отличие от многоатомных, резко возрастают внутри каждого периода. Это можно объяснить зависимостью β-фактора от числа электронов во внешней оболочке атома, связанного с атомом водорода. Так например, для радикалов CH, NH, OH и молекулы HF β-факторы различны, поскольку число внешних электронов при переходе от C к F меняется, соответственно, от 4 до 7; в то же время для молекул CH_4, NH_3, H_2O и HF (см. табл. 1) β-факторы почти одинаковы, так как молекулярные остатки, связанные с атомом водорода (CH_3, NH_2, OH и F), изоэлектронны.

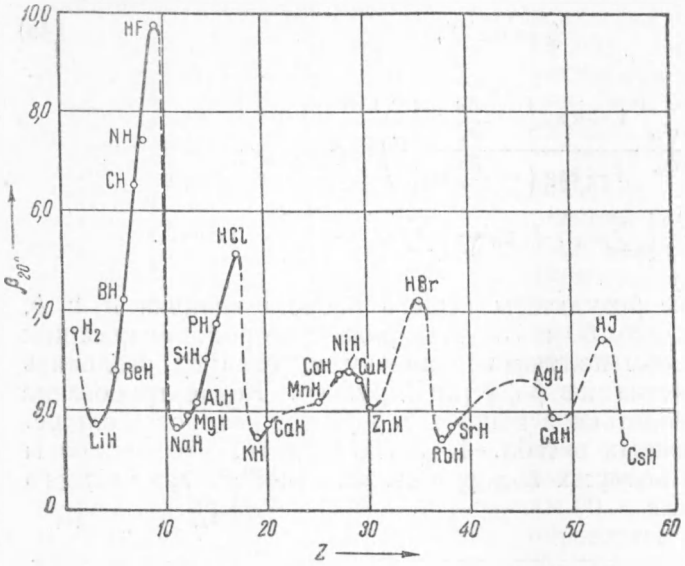


Рис. 1

Изменение β-фактора при переходе от одного периода к другому, очевидно, обусловлено изменением массы атома, связанного с атомом водорода.

Рассмотрение полученных данных показывает, что максимально возможный коэффициент распределения дейтерия ($\alpha = 8-8{,}5$ при 20°) должен иметь место в случае изотопного обмена водорода между гидридом наиболее тяжелого щелочного металла и одним из соединений неметалла первого периода с водородом.

Высказанные соображения позволяют понять причины, определяющие характер распределения дейтерия при реакциях изотопного обмена водорода, а также предвидеть и приближенно оценить величину коэффициента распределения в любой системе водородосодержащих веществ, не проводя расчета.

Вскрытые закономерности относятся также к тритию и изотопам других одновалентных элементов, с той разницей, что в случае трития эффекты будут еще больше, а в случае изотопов более тяжелых элементов значительно меньше.

Научно-исследовательский физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступило
20 VII 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. И. Бродский, Химия изотопов, Изд. АН СССР, 1954, стр. 240. [2] В. М. Татевский, ЖФХ, **25**, 261 (1951). [3] Г. Юри, Сборн. Химия изотопов, ч. 1, ИЛ, 1948, стр. 86. [4] S. Bigeleisen, M. G. Mayer, J. Chem. Phys., **15**, 261 (1947). [5] И. Киршенбаум, Тяжелая вода, ИЛ, 1953, гл. 2.