

## ИЗОТОПНЫЙ ЭФФЕКТ В ДАВЛЕНИИ ПАРА

И. Б. Рабинович

## ОГЛАВЛЕНИЕ

А. Экспериментальные данные	101
1. Давление пара одноатомных изотопных веществ	102
2. Давление пара двухатомных веществ	105
3. Многоатомные изотопные вещества, не ассоциированные посредством водородной связи (соединения, изотопные по водороду, бору, углероду, азоту, кремнию, хлору, германию)	112
4. Многоатомные изотопные молекулы, ассоциированные посредством водородной связи	119
В. Расчеты и интерпретация изотопного эффекта	130
1. Введение	130
2. Расчеты изотопного эффекта в давлении пара для тройной точки по методу Линдемана	132
3. Расчет на основе вычисления функции распределения по методу Хинкеля	136
4. Метод де-Бура	137
5. Интерпретация природы изотопного эффекта	138

## А. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ

Давление пара изотопных веществ привлекло большое внимание исследователей главным образом в связи с применением ректификации как метода разделения изотопов. Впервые таким путем Кеезом и ван-Дейк<sup>1,2</sup> добились частичного разделения изотопов неона. Годом позже Юри, Брикведд и Мерфи<sup>3</sup> посредством перегонки водорода достигли 25-кратного обогащения его дейтерием, что привело их к открытию последнего. Тем же методом<sup>4</sup> был получен 50%-ный дейтерий (3200-кратное обогащение). Сейчас в СССР<sup>5</sup> и ФРГ<sup>6</sup> с целью получения тяжелой воды осуществлено промышленное производство дейтерия путем низкотемпературной ректификации водорода. В США с той же целью использована ректификация воды<sup>7</sup>. Для этого процесса сконструированы высокоэффективные колонны и показано, что он экономически особенно выгоден для окончательного концентрирования тяжелой воды, начиная с концентраций порядка 1%<sup>8</sup>.

Двадцать лет назад Бродскому с сотрудниками<sup>9</sup> и Хефмену и Юри<sup>10</sup> удалось путем ректификации воды обогатить ее тяжелым кислородом в несколько раз. В последние годы Жаворонков с сотрудниками описали получение таким образом воды с содержанием  $\text{H}_2\text{O}^{18}$  24,5%<sup>11,12</sup> и 60%<sup>13</sup>, а Достровский и Рави<sup>14</sup> сообщили о колонне, производящей 99,8%  $\text{H}_2\text{O}^{18}$  (490-кратное обогащение).

В атмосферном гелии содержится только  $(1,2-1,3) \cdot 10^{-4}$  ат.%  $\text{He}^3$ . Однако Есельсон и Лазарев<sup>15</sup> обогатили ректификацией обычный гелий его легким изотопом до содержания 1,5% последнего, а через три года<sup>16</sup> таким путем был уже получен 99%-ный  $\text{He}^3$ . Тот же метод применяли для разделения изотопов аргона<sup>17</sup>.

Недавно Тихомиров и Туницкий<sup>18</sup> описали обогащение окиси углерода путем ректификации до содержания 37 ат.%  $\text{C}^{13}$  и 4,5%  $\text{O}^{18}$ , а Лондон<sup>19</sup> сообщил о колонне, в которой удается получать небольшие

количества СО, содержащей 60—70 ат. %  $C^{13}$  (~60-кратное обогащение) и 5—6%  $O^{18}$  (~27-кратное обогащение).

Путем ректификации хлорида и фторида бора Жаворонковым с сотрудниками впервые было достигнуто высокое обогащение легким изотопом бора: для  $BCl_3$  — до 57 ат. %<sup>12, 20</sup>, а для  $BF_3$  до 86—96 ат. %<sup>10, 21</sup>.

Тем же методом Клузиус и Шлейх<sup>22</sup> недавно добились обогащения окиси азота изотопом  $N^{15}$  в несколько раз и показали целесообразность промышленного получения тяжелого азота таким путем.

Сейчас в различных странах ведется интенсивная исследовательская работа по расширению применения ректификации для разделения изотопов и строятся колонны для промышленного осуществления уже изученных процессов<sup>14, 21</sup>. В СССР исследования в этом направлении были начаты Бродским<sup>9, 23—25</sup>, проводятся Жаворонковым, Малковым, Туницким и другими учеными.

Для решения вопроса о целесообразности ректификации и расчета колонн необходимы данные о коэффициенте однократного разделения ( $\alpha$ ), который приближенно равен отношению давлений пара компонентов в чистом виде при данной температуре, если отклонением системы от идеального раствора можно пренебречь. Благодаря этому, а также ввиду теоретического интереса, который представляет изотопный эффект в физико-химических свойствах, за 30 лет изучения вопроса получены данные о влиянии изотопии на давление пара 60 веществ различной химической природы.

Когда была возможность работать с концентрированными изотопными соединениями, различие давлений их паров измеряли непосредственно, при помощи дифференциальных манометров. При небольшом содержании одного из изотопов смеси считались идеальными, отношение давлений пара компонентов приравнивали величине  $\alpha$  и последнюю определяли непосредственно по составу равновесных фаз, или методом рэлеевской дистилляции, или, в крайнем случае, по данным работы ректификационных колонн. Эти методы подробно описаны<sup>25—27</sup>.

В данном обзоре давление пара изотопных соединений обычно выражено в виде эмпирических уравнений  $\lg P = f(T)$ , где  $P$  — давление в мм рт. ст. Кроме того, приводятся отношения  $P_T/P_L$ , где индексы «Т» и «Л» обозначают тяжелую и легкую разновидности молекул\*. Для гелия и водорода, у которых изотопный эффект исключительно велик, даны также численные значения давлений пара.

## 1. Давление пара одноатомных изотопных веществ

Особенно большим оказался изотопный эффект в давлении пара гелия. Обогащение обычного гелия его легким изотопом только на 0,16%, при 1,5° К, например, вызывает повышение давления пара на 6%<sup>28</sup>. В работах<sup>29—34</sup> изучено давление пара чистого  $He^3$ , образующегося в результате распада трития. Легкий изотоп гелия, использованный в ра-

\* В литературе чаще применяется обратное отношение. Это укоренилось в связи с тем, что для ряда веществ, существующих в жидком состоянии при сравнительно низких температурах и изученных ранее других,  $P_T < P_L$ , а отношение этих величин выбиралось так, чтобы оно было больше единицы. Однако, как следует из изложенного ниже, наиболее общим является соотношение  $P_T > P_L$  и для многоатомных изотопных соединений некоторые авторы<sup>12</sup> применяют величину  $P_T/P_L$ . Для сопоставления изотопного эффекта в давлении пара веществ различных классов, этот эффект в данной работе всегда выражен одинаково — посредством отношения  $P_T/P_L$ . Оно предпочтительнее и потому, что для подавляющего большинства описанных веществ — изотопных соединений H, O, C, N — легкая разновидность обычна, а при выражении новой величины посредством ранее известной, логичнее последнюю принять за единицу.

боте<sup>30</sup>, содержал только 0,03% He<sup>4</sup>. Эти результаты, по-видимому, наиболее тщательные, и соответствующие данные<sup>35</sup> для He<sup>4</sup> приведены в табл. 1, где температура определена по шкале 1955 г.  $T_E$ <sup>35, 36</sup>. Точная зависимость давления пара He<sup>3</sup> от температуры, согласно работе<sup>30</sup>, в интервале 1,0—3,3° К выражается уравнением:

$$\lg P_{\text{мм}} = -\frac{0,97796}{T} + 2,5 \lg T + 0,000302 T^3 + 1,91594, \quad (1)$$

где  $T$  определено по шкале 1948 г.<sup>37</sup> с поправками Кистемакера<sup>36</sup>.

Изотопный эффект резко уменьшается с ростом температуры: при 1° К у He<sup>4</sup> давление пара в 72 раза меньше, чем у He<sup>3</sup>, а при 3,3° К — в 3 раза. Сидорняку и Робертсу<sup>39</sup> удалось провести очень точные измерения давления пара He<sup>3</sup> ниже 1° К (от 0,45 до 1,0°). Их результаты выражены уравнением:

$$\lg P_{\text{мм}} = \frac{1,1037}{T} + 2,3214 \lg T + 2,0936 - 0,08976 T + 0,03756 T^2 - 0,004 T^3, \quad (2)$$

где температура определена по шкале 1955 г. —  $T_E$ .

Нормальная температура кипения He<sup>4</sup> превышает таковую для He<sup>3</sup> (3,195° К) на 1,021°. Приведенные в табл. 2 данные<sup>30</sup> о теплоте парообразования ( $\Delta H_{\text{пар}}$ ) для He<sup>3</sup> вычислены по уравнению Клаузиуса — Клапейрона. Их точность — несколько десятых кал/моль.

Подобные вычисления были выполнены также в работе<sup>40</sup> для интервала 1,0—3,3° и в<sup>41</sup> — между 0,54 и 1,25° К. Для 1,5° К имеется<sup>42</sup> калориметрически полученное значение  $\Delta H_{\text{пар}}$  (He<sup>3</sup>), равное  $10,39 \pm 0,02$  кал/моль, т. е. сравнительно близкое к соответствующему результату расчета. Величины  $\Delta H_{\text{пар}}$  для He<sup>4</sup>, приведенные в табл. 2, являются калориметрическими, их точность — несколько сотых кал/моль.

Интересны также данные о давлении пара растворов He<sup>3</sup> в He<sup>4</sup>, изучавшихся в работах<sup>45–51</sup>. На рис. 1 представлены соответствующие диаграммы этой системы, взятые из исследования Соммерса<sup>47</sup>. Наблюдается резкое отклонение кривой давление пара — состав жидкости от соответствующей прямой, следующей из закона Рауля\*.

У жидкого неона изотопный эффект много меньше, чем у гелия, но тоже значителен. Еще в 1935 г. Кеезом и Хантис<sup>57</sup> измерили давление пара ряда изотопных смесей неона со средним атомным весом от 20,04 до 21,16 и путем экстраполяции получили данные для чистых изотопов, приведенные в табл. 3\*\*. Графически было найдено, что температура тройной точки у Ne<sup>22</sup> на 0,134° выше, чем у Ne<sup>20</sup> (24,6° К).

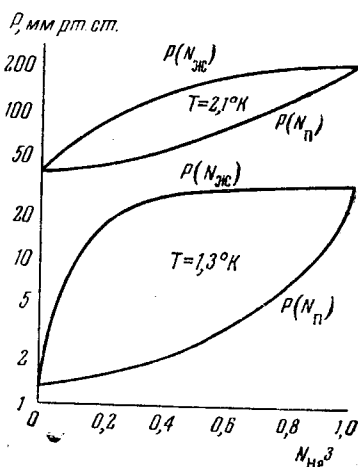


Рис. 1. Диаграммы давление пара — состав растворов He<sup>3</sup> в He<sup>4</sup>.  $N$  — молярная доля;  $N_{\text{ж}}$  — молярная доля He<sup>3</sup> в жидкости;  $N_{\text{п}}$  — то же в паре.

\* Кривые плавления He<sup>3</sup> и He<sup>4</sup> до 3500 кг/см описаны в<sup>52</sup>. Методика измерения давления пара и дополнительные данные о свойствах He<sup>3</sup> и его растворов в He<sup>4</sup> приведены в<sup>53–55</sup>. О разделении изотопов гелия см.<sup>56</sup>.

\*\* Недавно Рот и Бигелейзен<sup>58</sup>, воспользовавшись образцом неона, содержащим 77,2% Ne<sup>22</sup>, подтвердили данные Кеезома и Хантиса.

ТАБЛИЦА 1

Давление пара изотопов гелия.  $T_E$  — шкала температур

$T, ^\circ K$	$P, \text{ мм рт. ст.}$		$\frac{P_{\text{He}^4}}{P_{\text{He}^3}}$	$T, ^\circ K$	$P, \text{ мм рт. ст.}$		$\frac{P_{\text{He}^4}}{P_{\text{He}^3}}$
	He <sup>4</sup> 35	He <sup>3</sup> 30			He <sup>4</sup> 35	He <sup>3</sup> 30	
1,0	0,12170	8,564	0,0142	2,2	40,703	212,28	0,1917
1,1	0,29956	13,384	0,0224	2,3	51,266	248,52	0,2062
1,2	0,63253	19,765	0,0320	2,4	63,589	288,60	0,2203
1,3	1,2220	27,913	0,0433	2,5	77,793	332,71	0,2338
1,4	2,1776	38,03	0,0573	2,6	94,046	381,02	0,2468
1,5	3,6336	50,30	0,0722	2,7	112,438	433,73	0,2594
1,6	5,7414	64,91	0,0885	2,8	133,214	491,09	0,2713
1,7	8,663	82,06	0,1056	2,9	156,419	553,01	0,2829
1,8	12,565	101,93	0,1233	3,0	182,226	619,92	0,2940
1,9	17,607	124,69	0,1412	3,1	210,776	691,88	0,3046
2,0	23,930	150,55	0,1590	3,2	242,196	769,04	0,3149
2,1	31,625	179,68	0,1760	3,3	276,624	851,50	0,3249

У аргона изотопное различие давлений пара составляет лишь десятые доли процента. Для изотопов с атомными весами 20; 38 и 36 Клузиус и Майер<sup>17</sup> из данных по ректификации природного аргона (0,307% Ar<sup>36</sup>; 0,060% Ar<sup>38</sup>) при температуре около тройной точки (83,8° K) получили следующие результаты:

ТАБЛИЦА 2

Теплота парообразования изотопов гелия

$T, ^\circ K$	$\Delta H_{\text{пар}}, \text{ ккал/моль}$		Ссылки на литературу для He <sup>3</sup>
	He <sup>4</sup> 43,44	He <sup>3</sup>	
1,0	18,8	9,1	30
1,5	21,40	10,6	
2,0	22,20	11,3	
2,5	22,05	10,8	
3,0	22,42	7,9	40
3,3	23,00	3,4	

$$0,995 > P_{40}/P_{36} < 0,993$$

$$0,997 > P_{40}/P_{38} < 0,996.$$

В работе<sup>59</sup> при помощи дифференциального манометра были измерены разности давлений пара для двух образцов криптона, различавшихся по атомному весу на 1,74 единицы, и двух образцов ксенона, атомные веса которых различались на 2,95 единицы. В случае крипто-

на в области 0—760 мм рт. ст. образец, обогащенный тяжелым изотопом, имел на 0,3% меньшее давление пара\*; у указанных изотопных смесей ксенона в той же области разность давлений пара уже находи-

ТАБЛИЦА 3

Изотопный эффект в давлении пара неона<sup>57</sup>

T, °K	$P_{\text{Ne}}^{22}/P_{\text{Ne}}^{20}$			T, °K	$P_{\text{Ne}}^{22}/P_{\text{Ne}}^{20}$		
	эксперимент	вычислено по:			эксперимент	вычислено по:	
		(85)	(92), (93)			(85)	(92), (93)
Твердое состояние				Жидкое состояние			
20	0,924	0,935	0,925	25	0,957		
21	0,930	0,942		26	0,960		
22	0,935	0,946	0,936	27	0,962		
23	0,940	0,950					
24	0,944	0,954	0,945				

\* По данным Григорьева и Руденко (V Совещ. по физике жидкого состояния, тезисы докл., Киев ун-т, 1961, стр. 6.), при нормальной т. кип. (120°K) у Kr<sup>86</sup> давление пара меньше, чем у Kr<sup>82</sup> на  $(4,6 \pm 0,7) \cdot 10^{-2}\%$ .

лась в пределах ошибки измерений — 0,02 мм рт. ст. Таким малым изотопным эффектом объясняется отсутствие заметного разделения изотопов в опытах Клузиуса<sup>60</sup> по ректификации ксенона на колонке, эквивалентной 25 теоретическим тарелкам, при температуре около тройной точки (161,36° К; 612,2 мм рт. ст.) \*. Из одноатомных веществ изучалась еще ртуть. Григорьев и другие<sup>61</sup> методом рэлеевской дистилляции и иными путями нашли, что Hg<sup>204</sup> имеет меньшее давление пара, чем Hg<sup>198</sup>, причем при 253° К соответствующее различие составляет не более 0,2%, а при 453° К — не более 0,08%.

## 2. Давление пара двухатомных изотопных веществ

а. *Изотопы водорода.* Уже через два года после открытия дейтерия Скотт, Брикведд и Ваал<sup>62</sup> выполнили тщательные непосредственные измерения давления пара образца этого вещества, полученного из тяжелой воды и содержавшего только 0,1 ат. % легкого изотопа водорода. Позже такие измерения были проведены рядом исследователей, причем изучался дейтерий как нормального (*n*) орто — пара состава: высоко-температурно-равновесный<sup>63–74</sup>, так и *e*-состава — равновесный при 20,4° К<sup>69–71, 74–76</sup>, а также дейтероводород \*\*<sup>69, 73–75, 77</sup>. Были получены данные для твердого и жидкого состояния этих веществ, вплоть до критической температуры.

В 1942 г. исследователи<sup>78</sup> имели возможность только грубо вычислить давление пара тритий-водорода (HT) по радиоактивности газообразного дистиллята 10<sup>–9</sup> М раствора этого вещества в обычном водороде. Но Грилли<sup>72</sup> уже выполнил непосредственные измерения с тритием, который содержал лишь ~0,5% легкого водорода.

Соответствующие данные новых работ о давлении пара изотопных разновидностей водорода одинакового орто — пара состава различаются между собой лишь на десятые доли процента, и эти расхождения объясняются в основном некоторым различием применяемых температурных шкал. Для изотопов *n*-состава экспериментальный материал выражается следующими уравнениями (здесь и ниже в уравнениях *P* — давление пара, мм рт. ст., *T* — температура, °К).

*Для твердых веществ:*

$$\text{H}_2^{74} \lg P = 4,56488 - \frac{47,2059}{T} + 0,03939T; \quad (3)$$

$$\text{HD}^{74} \lg P = 4,70260 - \frac{56,7154}{T} + 0,04101T; \quad (4)$$

$$\text{D}_2^{72} \lg P = 6,2100 - \frac{77,077}{T} + 28,8 \cdot 10^{-4} (T - 16,5)^2; \quad (5)$$

$$T^{72} \lg P = 6,4773 - 88,002/T. \quad (6)$$

*Для жидких веществ:*

H<sub>2</sub> между 14 и 20° К<sup>74</sup>

$$\lg P = 3,66687 - \frac{44,9569}{T} + 0,020537T;$$

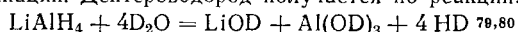
H<sub>2</sub> между 19,5 и 24,5° К<sup>72</sup>

$$\lg P = 5,5567 - \frac{54,650}{T} + 10,9 \cdot 10^{-4} (T - 22)^2;$$

(3')

\* Относительно аргона см. G. Boato, G. Scoles, M. E. Vallauri, Nuovo Cimento, 14, 735 (1959).

\*\* *n*-H<sub>2</sub> содержит 0,2500 пара- и 0,7500 орто-, а *n*-D<sub>2</sub> — 0,3333 пара- и 0,6667 орто-модификации; *e*-H<sub>2</sub> состоит из 0,979 пара- и 0,021 орто-, а *e*-D<sub>2</sub> — из 0,022 пара- и 0,978 орто-модификации. Дейтероводород получается по реакции:



$$\text{HD } {}^{74}\lg P = 5,04964 - \frac{55,2495}{T} + 0,01479T; \quad (4')$$

$$\text{D}_2 {}^{72}\lg P = 5,8404 - \frac{70,044}{T} + 4,59 \cdot 10^{-4} (T - 23)^2; \quad (5')$$

$$\text{T}_2 {}^{72}\lg P = 6,0334 - \frac{78,925}{T} + 2,0 \cdot 10^{-4} (T - 25)^2. \quad (7)$$

Изотопный эффект ясен из табл. 4. Точность данных, а также результатов расчета по уравнениям (3—7) составляет 0,01 мм рт. ст. для давлений до 10 мм и 0,1 мм для больших давлений. Выше температуры кипения давление пара у  $n\text{-H}_2$  примерно на 3,5% меньше, чем у  $e\text{-H}_2$ , а  $n\text{-D}_2$  — на 0,5% меньше, чем у  $e\text{-D}_2$ . Ниже точки кипения эти процентные разности несколько увеличиваются<sup>69, 75</sup>.

Если сопоставить величину  $P_T/P_L$  при одной и той же температуре для различных пар изотопных молекул водорода, то ясно, что оно при-

ТАБЛИЦА 4

Давление пара изотопных разновидностей водорода\*

T, °K	P мм рт. ст.				$\frac{P(\text{T}_2)}{P(\text{H}_2)}$	$\frac{P(\text{D}_2)}{P(\text{H}_2)}$	$\frac{P(\text{T}_2)}{P(\text{D}_2)}$	$\frac{P(\text{HD})}{P(\text{H}_2)}$
	n-T <sub>2</sub>	n-D <sub>2</sub>	HD	n-H <sub>2</sub>				
Твердое состояние								
10		0,05	0,23	1,7		0,03		0,16
11		0,20	0,99	5,1		0,04		0,19
12	0,14	0,73	2,94	12,7	0,011	0,057	0,19	0,23
13	0,51	2,14	7,46	27,9	0,018	0,07	0,24	0,27
14	1,55	5,44	16,8				0,285	
15	4,08	12,3	34,4				0,332	
16	9,49	25,4	65,2				0,374	
17	20,0	48,6					0,412	
18	38,8	87,2					0,445	
19	70,1							
20	119,5							
Жидкое состояние								
19		145,1	264,2	490,8		0,296		0,538
20		219,9	382,0	675,7		0,325		0,565
21	170,1	322,2	534,9	906,4	0,188	0,355	0,528	0,590
22	252,5	458,5	728,5	1189,0	0,212	0,386	0,551	0,613
23	362,4	636,2	969,0	1529,6	0,237	0,416	0,570	0,633
24	505,1		1262,3					

\* Данные для  $\text{T}_2$  вычислены по (6), (7); для  $\text{H}_2$  и  $\text{D}_2$  даны по<sup>74</sup>; для HD по<sup>75</sup>.

ближается к единице с приближением к ней величины  $M_t/M_l$ , где  $M$  — молекулярный вес, а индексы «т» и «л» обозначают тяжелую и легкую разновидности, причем увеличению одного из указанных отношений соответствует уменьшение другого. Однако изотопный эффект не является простой или непосредственной функцией массы молекулы. В частности интересно, что, несмотря на одинаковый молекулярный вес  $\text{HT}$  и  $\text{D}_2$ , у первого давление пара значительно больше, чем у второго: при 20,3° K, например, соответствующее различие составляет ~45%<sup>82</sup> \*. На-

\* По данным<sup>78</sup>,  $\text{HT}$  и  $\text{D}_2$  имеют одинаковое давление пара. Однако результаты этой работы, полученные путем рэлеевской дистилляции  $10^{-9}$  M раствора  $\text{HT}$  в  $\text{H}_2$ , по-видимому, много менее точны, чем данные<sup>82</sup>, вычисленные по радиоактивности равновесных фаз  $10^{-8}$  M растворов. Чистый  $\text{HT}$  не может быть изучен вследствие термодинамической неустойчивости.

ряду с этим, у изотопных пар  $T_2-D_2$  и  $DH-H_2$ , имеющих одинаковые значения  $M_*/M_*$ , величины  $P_*/P_*$  при той же температуре различаются только на 2%.

В табл. 5 и 6 приведены температуры и теплоты фазовых переходов изотопов водорода. Значения теплот, вычисленные по уравнению Клаузиуса — Клапейрона в его общем виде с точностью в несколько кал/моль совпадают с имеющимися калориметрическими данными \*.

Авторы<sup>81</sup> не обнаружили отклонения от закона Рауля для смесей водорода с дейтерием. Однако Хоге и Арнольд<sup>75</sup>, в результате определения точек росы таких смесей, нашли, что опытные значения их давлений пара приблизительно на 3% превышают соответствующие величины, рассчитанные при допущении, что данные системы идеальны. В согласии с этим, в исследовании<sup>80</sup> показано, что для смесей  $H_2$  с  $D_2$  экспериментальные диаграммы  $P-N$  и  $T-N$ , где  $N$  — состав, на несколько процентов отклоняются от таких диаграмм, построенных по закону Рауля.

б. Двухатомные вещества, различающиеся по изотопному составу углерода, азота, кислорода, водорода и хлора. В ряде работ<sup>87-93</sup> изучались разновидности окиси углерода  $C^{13}O^{16}$  и  $C^{12}O^{16}$ . Джонс<sup>89, 91</sup>, исполь-

Тройные точки и температуры кипения изотопов водорода

Вещество	Тройная точка		Т. кип., °K (760 мм)	Ссылки на литературу
	T, °K	P, мм		
$n-H_2$	13,96	54,0	20,39	72
$e-H_2$	13,81	52,8	20,28	75
HD	16,60	92,8	22,14	75
$n-D_2$	18,73	128,6	23,67	72
$e-D_2$	18,69	128,5	23,64	75
$n-T_2$	20,62	162,0	25,04	72

ТАБЛИЦА 6

Теплоты фазовых переходов изотопов водорода, кал/моль (по различным литературным источникам)

Вещество	$\Delta H$ плавления в тройной точке	$\Delta H$ сублимации в тройной точке		$\Delta H$ парообразования при т. кип. (760 мм)	
	калорим.	вычисл.	калорим.	вычисл.	калорим.
$n-H_2$	28 <sup>83</sup>	247 <sup>72</sup>	246 <sup>83</sup>	219 <sup>86</sup> 216 <sup>72</sup>	219 <sup>84</sup> 216 <sup>83</sup>
$p-H_2$	28 <sup>84, 85</sup>				215 <sup>84</sup>
HD	38 <sup>74</sup>				257 <sup>74</sup>
$n-D_2$	47 <sup>71</sup>	346 <sup>72</sup>	349 <sup>71</sup>	293 <sup>72</sup>	294 <sup>76</sup>
$e-D_2$	47 <sup>76</sup>			294 <sup>76</sup>	
$n-T_2$		393 <sup>72</sup>		333 <sup>72</sup>	

зуя дифференциальный манометр, измерил разность давлений пара между стандартным образцом природной окиси углерода (1,1 ат.%  $C^{13}$ ), с одной стороны, и каждым из пяти образцов окиси, содержащих от 14 до 73 мол.%  $C^{13}O^{16}$ , — с другой. Было установлено, что в пределах ошибки опыта давление пара как в жидкой, так и в твердой фазе, линейно зависит от молярной доли тяжелой разновидности, что позволило экстраполяцией экспериментальных данных найти соответствующие значения для чистых  $C^{13}O^{16}$  и  $C^{12}O^{16}$ . В изученной области 57—81°K тяжелая окись имеет более низкое давление пара, причем изотопный эффект уменьшается с ростом температуры. Между 57,2 и 61,7°K отношение  $P_*/P_*$  изменяется от 0,9795 до 0,9820, а в интервале 68,3—81,1°K от 0,9891 до 0,9930. Для твердой фазы в области 61,6—68,1°K найдено соотношение:

$$\lg(P_*/P_*) = 0,16/T - 36/T^2; \quad (8)$$

\* В<sup>232</sup> калориметрически изучены теплоты парообразования орто-дейтерия и параводорода от их точек кипения до критических температур.

а для жидкой фазы, между 68,2 и 81,2° К;

$$\lg(P_{\tau}/P_{\text{л}}) = 0,171/T - 33,9/T^2. \quad (8')$$

Ошибка определения величины  $\lg(P_{\tau}/P_{\text{л}})$  составляет 1—2%.

Вычислено, что температура плавления  $\text{C}^{13}\text{O}^{16}$  превышает таковую для  $\text{C}^{12}\text{O}^{16}$  на 0,061°. По данным Грота с сотрудниками<sup>90</sup>, изучавших только равновесие жидкость — пар, величины  $\lg(P_{\tau}/P_{\text{л}})$  на 5% больше, чем найдено Джонсом. Хотя в<sup>90</sup> тоже проводили непосредственные измерения разностей давлений пара, но применяли окись, содержащую только 10 ат. %  $\text{C}^{13}$ , поэтому, в<sup>90</sup> экстраполяция могла дать большую ошибку, чем в работе Джонса<sup>89, 91</sup>.

Девятых, Зорин и Николаев<sup>92, 93</sup> для изучения давления пара  $\text{C}^{13}\text{O}^{16}$  относительно  $\text{C}^{12}\text{O}^{16}$  применили рэлеевскую дистилляцию природной окиси углерода. Анализ изотопов проводили масс-спектроскопически. Для температур между нормальными точками плавления и кипения было получено уравнение:

$$\lg(P_{\tau}/P_{\text{л}}) = 0,0024 - 0,387/T. \quad (8'')$$

Из (8'') следует, что величина  $P_{\tau}/P_{\text{л}}$  изменяется от 0,9876 при 68,3° до 0,9896 при 81,1° К, т. е. у тяжелой окиси давления пара меньше, чем у легкой на 1,24—1,04%; тогда как по Джонсу<sup>89, 91</sup> соответствующее различие составляет 1,09—0,70%. Это расхождение, по-видимому, следует отнести за счет меньшей точности опытов по рэлеевской дистилляции смеси с малым содержанием одного из изотопов, по сравнению с непосредственным определением относительного давления пара сильно обогащенной изотопной смеси.

Киршенбаум<sup>94</sup> посредством дифференциального манометра измерил различие давлений пара обычного азота и его равновесной изотопной смеси, содержавшей 12 ат. %  $\text{N}_2^{15}$  и 45%  $\text{N}^{15}\text{N}^{14}$ . После экстраполяции результатов этой работы, согласно закону Рауля, Киршенбаум и Юри<sup>95</sup> получили для чистых жидких изотопов следующее соотношение:

$$\lg[P(\text{N}_2^{15})/P(\text{N}_2^{14})] = 0,00582 - 0,7230/T. \quad (9)$$

Джонс<sup>96</sup> сравнил давление пара природного азота и двух смесей: 81,6 ат. %  $\text{N}_2^{15}$ ; 16,9%  $\text{N}^{15}\text{N}^{14}$  и 35,1%  $\text{N}_2^{15}$ ; 47,9%  $\text{N}_2^{15}\text{N}_2^{14}$ . Изотопная разность давлений оказалась пропорциональной содержанию  $\text{N}^{15}$ , что подтверждает приложимость закона Рауля в этом случае. Из данных<sup>96</sup> также следует, что соблюдается правило средней геометрической величины<sup>97</sup>:

$$P^2(\text{N}^{15}\text{N}^{14}) = P(\text{N}_2^{15}) \cdot P(\text{N}_2^{14}) \quad (10)$$

или приблизительно:  $2[P(\text{N}_2^{14}) - P(\text{N}^{15}\text{N}^{14})] = P(\text{N}_2^{14}) - P(\text{N}_2^{15})$ .

Клузиус и Шлейх<sup>98</sup> измерили давление пара почти изотопно чистых проб  $\text{N}_2^{15}$  и  $\text{N}^{15}\text{N}^{14}$  и получили результаты, близкие к следующим из (9) и (10), а именно:

$$\lg[P(\text{N}_2^{15})/P(\text{N}_2^{14})] = 0,00691 - 0,7974/T; \quad (9')$$

$$\lg[P(\text{N}^{15}\text{N}^{14})/P(\text{N}_2^{14})] = 0,00343 - 0,3985/T \quad (11)$$



Согласно (9') давление пара тяжелого азота меньше, чем обычного. при 63,3° К на 1,3%, а при 77° К — на 0,8%.  $N_2^{15}$ , по сравнению с  $N_2^{14}$ , имеет большие значения т. пл. (63,19 против 63,14° К), т. кип. (77,39 против 77,32° К) и т. парообр. (1336,5 против 1333,0 кал/моль)<sup>95, 98</sup>.

Неожиданно большой изотопный эффект обнаружен<sup>98, 99</sup> для окиси азота. Он выражается соотношением:

$$\lg(P_t/P_l) = 0,01340 - 3,0230/T, \quad (12)$$

где индексы «т» —  $N^{15}O^{16}$ , а «л» —  $N^{14}O^{16}$ .

Из (12) следует, что и в этом случае разновидность молекул, содержащая тяжелый азот, имеет меньшее давление пара. Однако для  $N^{15}O^{16}$  соответствующая изотопная разность уменьшается от 3,1% при 111° до 2,7% при 120° К, тогда как для  $N^{15}N^{14}$  в области давлений до 1 ат эта разность составляет ~0,5%. Между тем, различие масс тяжелой и легкой молекулы в обоих случаях приблизительно одинаково. По данным Куна и его сотрудников<sup>100, 101</sup>, фактор однократного разделения  $N^{15}O^{16}$  и  $N^{14}O^{16}$  несколько меньше, чем следует из<sup>98</sup>. Надо, однако, полагать, что поскольку Клузиус и Шлейх производили непосредственные измерения давления пара почти изотопно чистых веществ\*, а Кун с сотрудниками пользовались методом рэлеевской дистилляции природной окиси азота (0,36 ат.%  $N^{15}$ ), то более точны результаты первых авторов\*\*.

Относительное давление пара изотопных разновидностей молекулярного кислорода изучалось в работах<sup>87, 91, 102–107</sup>. Наиболее точные данные, по-видимому, удалось получить Джонсу<sup>91</sup> благодаря использованию кислорода, значительно обогащенного тяжелыми изотопами, и применению метода непосредственных дифференциальных измерений. Два образца кислорода, содержавших 13,85 и 42,71 мол.%  $O^{18}O^{18}$ , были сопоставлены со стандартным образцом, в котором было 0,45% этой изотопной разновидности (содержание  $O^{16}O^{17}$  всюду пересчитано на  $O^{16}O^{18}$ ). Экстраполяция до 100% производилась в расчете, что изотопная разность давлений пара пропорциональна молярной доле  $O^{16}O^{18}$ . Для интервала 65—89,2° К получено соотношение:

$$\lg(P_t/P_l) = 0,124/T - 30/T^2, \quad (13)$$

где индексы «т» и «л» обозначают  $O^{16}O^{18}$  и  $O_2^{16}$ . Из (13) следует, что при 73,8° К давление пара  $O^{16}O^{18}$  на 0,90% меньше, чем у  $O_2^{16}$ , а при 90,1° К, если допустить небольшую экстраполяцию, это различие составляет 0,54%. Соответствующие значения, полученные Кронбергером<sup>87</sup> методом рэлеевской дистилляции, составляют 0,84% и 0,62%. Тоде и Смит<sup>105</sup> тем же методом нашли, что при 90,1° К различие  $P_t$  и  $P_l$  составляет 0,65%. С данными Джонса хорошо согласуются и результаты работы<sup>106</sup> по ректификации кислорода, согласно которым отношение  $P_t/P_l$  изменяется от 0,987 при 63,1° до 0,991 при 74,0° К, где «т», как и выше, —  $O^{16}O^{18}$ .

Девярых и Зорин<sup>107</sup> использовали свои данные по рэлеевской дистилляции природного кислорода для расчета относительных давлений пара чистого  $O_2^{18}$ . Они допустили, что в данном случае приложимо правило средней геометрической величины<sup>97</sup>, т. е. что  $P(O^{16}O^{18}) = [P(O_2^{18}) \cdot P(O_2^{16})]^{1/2}$ . Таким образом, по опытным данным для интервала 66,07—99,13° К было получено соотношение:

$$\lg(P_t/P_l) = 0,00019 - 0,367/T \quad (14)$$

\* Тяжелая окись азота содержала 98,00%  $N^{15}O^{16}$ , 0,20%  $N^{15}O^{18}$  и 1,80  $N^{14}O^{16}$ .

\*\* О факторе однократного разделения разновидностей закиси азота, изотопных по азоту и кислороду, а также изотопных по азоту двуокисей его см. стр. 112.

где «т» и «л» обозначают  $O_2^{18}$  и  $O_2^{16}$ . Для  $90^\circ K$  отсюда получается, что давление пара  $O_2^{18}$  на 0,89% ниже, чем у  $O_2^{16}$ , что сравнительно близко к соответствующей величине, вычисленной из данных Джонса — 1,08%. Для меньших температур расхождение результатов<sup>107</sup> и Джонса<sup>91</sup> несколько больше\*.

В работах<sup>91, 107, 108</sup> изучалась тяжелоокислородная окись углерода. По данным Девярых и Зорина<sup>107</sup>, полученных путем рэлеевской дистилляции природной окиси углерода, в области  $71,3\text{--}82,1^\circ K$  отношение давлений пара  $C^{12}O^{18}$  и  $C^{12}O^{16}$  изменяется от 0,9848 до 0,9957, что описывается уравнением:

$$\lg(P_T/P_L) = 0,0265 - 2,35/T. \quad (15)$$

По данным Джонса<sup>91</sup>, изотопная разность давлений пара указанных окисей в процентном отношении примерно в полтора — два раза меньше, чем следует из (15); между  $69$  и  $77^\circ K$  отношение  $P_T/P_L$  изменяется от 0,9921 до 0,9941, что выражено уравнением:

$$\lg(P_T/P_L) = 0,132/T - 25,3/T^2. \quad (16)$$

Ниже точки плавления, для  $\beta$ -формы твердой фазы применимо:

$$\lg(P_T/P_L) = 0,13/T - 27/T^2. \quad (17)$$

У  $C^{12}O^{18}$ , по сравнению с  $C^{12}O^{16}$ , т. пл. выше на  $0,047^\circ$ , а температура фазового перехода  $\alpha$ -формы в  $\beta$ -форму выше на  $0,11^\circ$ . В работе<sup>91</sup> производились непосредственные дифференциальные измерения, но был изучен один образец окиси, содержащий  $\sim 20$  мол.%  $C^{12}O^{18}$ , а результаты экстраполировались до 100%, в предположении, что изотопная разность давления пара пропорциональна содержанию  $O^{18}$ .

Как отмечено в работе<sup>96</sup>, из данных Джонса следует, что  $C^{12}O^{18}$  по давлению пара занимает среднее место между  $C^{12}O^{16}$  и  $C^{13}O^{16}$ , хотя первая из этих окисей имеет наибольший молекулярный вес, в данном случае правило средней геометрической величины<sup>97</sup> не применимо.

Клузиус и Шлейх<sup>98</sup> изучили давление пара окиси азота, содержащей 100 ат.% тяжелого кислорода. Их результаты выражены:

$$\lg(P_T/P_L) = 0,02103 - 4,4684/T, \quad (18)$$

где «т» и «л» обозначают  $N^{14}O^{18}$  и  $N^{14}O^{16}$ . Из (18) следует, что изотопный эффект для этих разновидностей молекул еще несколько больше, чем для описанных выше окисей, изотопных по азоту. При температуре около  $111^\circ K$  давление пара  $N^{14}O^{18}$  меньше, чем  $N^{14}O^{16}$  на 4,3%, а около  $120^\circ K$  — на 3,6%. Полное замещение в окиси азота обычного кислорода тяжелым вызывает повышение т. пл. на  $0,14^\circ$ , т. кип. на  $0,31^\circ$  и т. парообр. на  $20,5$  кал/моль.

Интересно влияние замещения водорода дейтерием на давление пара хлористого, бромистого и йодистого водорода. Для  $DCl$  и  $HCl$  в работе<sup>109</sup> получены уравнения:

$$\lg(P_T/P_L) = 0,075 - 15,4/T \quad (19)$$

\* Клузиус с сотр. [Helv. Chim. Acta, 44, 98 (1961)] измерил давление пара 99,64%  $O_2^{18}$  относительно обычного кислорода. Для чистых  $O_2^{18}$  и  $O_2^{16}$  между  $63,5$  и  $90^\circ K$  получено:  $P_T/P_L = -(57,285/T^2) + (0,145/T) + 0,661 \cdot 10^{-3}$ .

для жидкого состояния и

$$\lg(P_{\tau}/P_{\lambda}) = -0,387 + 57,7/T \quad (19')$$

для твердого.

Давление пара жидких DBr и HBr, согласно <sup>110</sup>, описывается уравнениями типа:

$$\lg P_{\text{жж}} = A - B/T; \quad (20)$$

для которых значения констант  $A$  и  $B$  приведены в табл. 7. Для DJ и HJ в работе <sup>111</sup> получены следующие уравнения:

$$\lg P_{\text{жж}} (\text{HJ}) = 26,119 - 0,002293T - 7,111 \lg T - 1636/T; \quad \left. \begin{array}{l} \text{жидкое} \\ \text{состояние} \end{array} \right\} \quad (21)$$

$$\lg P_{\text{жж}} (\text{DJ}) = 26,129 + 0,002293T - 7,111 \lg T - 1636/T; \quad \left. \begin{array}{l} \text{жидкое} \\ \text{состояние} \end{array} \right\} \quad (22)$$

$$\lg P_{\text{жж}} (\text{HJ}) = 10,493 - 0,003167T - 0,3771 \lg T - 1406/T; \quad \left. \begin{array}{l} \text{твердое} \\ \text{состояние} \end{array} \right\} \quad (21')$$

$$\lg P_{\text{жж}} (\text{DJ}) = 10,505 - 0,003167T - 0,3771 \lg T - 1406/T; \quad \left. \begin{array}{l} \text{твердое} \\ \text{состояние} \end{array} \right\} \quad (22')$$

Отношения  $P_{\tau}/P_{\lambda}$  для жидкого состояния в зависимости от температуры, вычисленные по (19—20), представлены на рис. 2. Для хлористых водорода и дейтерия между 160 и 200° K  $P_{\tau}/P_{\lambda}$  увеличивается от 0,952 до 0,995; для HBr и DBr это отношение растет от 0,986 при 186° до 1,000 при 20,6° K; в случае HJ и DJ между 223 и 234° K  $P_{\tau}/P_{\lambda}$  составляет 1,025. При совместном рассмотрении изотопных эффектов для этих трех галогеноводородов в жидком состоянии получается, что отношение  $P_{\tau}/P_{\lambda}$ , которое до 200° K меньше единицы, с ростом температуры увеличивается и становится больше единицы\*.

Для твердого хлористого водорода наблюдается особенность. Так, для твердых DBr и HBr отношение  $P_{\tau}/P_{\lambda}$  в интервале 150—185° K равно 0,993; для твердых DJ и HJ в интервале 191—220° K это отношение составляет 0,972—0,975, так что в обоих случаях, как и для соответствующих жидких фаз,  $P_{\tau} < P_{\lambda}$ . Однако для твердых DCl и HCl в интервале 100—162° K, согласно <sup>109</sup>, величина  $P_{\tau}/P_{\lambda}$  уменьшается от 1,55 до 1,005. В случае DCl изотопный эффект в давлении пара твердой фазы противоположен по знаку этому эффекту для жидкой фазы, а при температуре плавления наблюдается минимум отношения  $P_{\tau}/P_{\lambda}$ . Как будет показано ниже, подобное явление установлено для тяжелой воды.

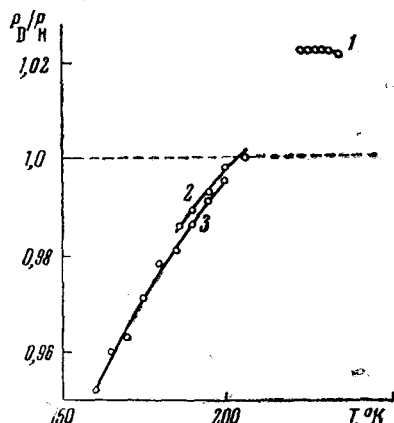


Рис. 2. Изотопный эффект в давлении пара жидких галогеноводородов. 1 — DJ/HJ; 2 — DBr/HBr; 3 — DCl/HCl.

ТАБЛИЦА 7

Константы уравнений (20)

Вещество	A	B	Вещество	A	B
Жидкое состояние			Твердое состояние		
HBr	7,465	945,	HBr	8,309	1103
DBr	7,517	956,	DBr	8,306	1103

\* Давление пара DF описано в разделе 4, б, стр. 128.

В работе <sup>112</sup> в результате разгонки хлористого водорода на колонке при 185° К для HCl<sup>37</sup> и HCl<sup>35</sup> было найдено, что отношение  $P_{\tau}/P_{\lambda}$  составляет 0,9992–0,9990. Более точным методом рэлеевской дистилляции Жаворонков с сотрудниками <sup>113</sup> установил, что указанное отношение

ТАБЛИЦА 8

Данные о фазовых переходах изотопных йодистых водородов <sup>110</sup>

Свойство	HJ	DJ
Т. тройной точки, °К	222,4	221,5
Т. кип., °К	237,05	237,00
$\Delta H_{\text{пар}}$ , кал/моль при т. кип.	4725	4710

для тех же изотопных веществ между 167 и 181° К изменяется от 0,9978 до 0,9986.

Недавно Матвеев, Уваров и Жаворонков <sup>130</sup> провели рэлеевскую дистилляцию молекулярного хлора. Считая смесь его изотопных разновидностей идеальной, они установили, что между нормальными температурами плавления (172° К) и кипения (238,6° К) отношение  $P(\text{Cl}_2^{37})/P(\text{Cl}_2^{35})$  изменяется от

0,9827 до 0,9999. Как для HCl, так и для Cl<sub>2</sub>, при давлениях пара в несколько сот мм рт. ст. коэффициент разделения отличается от единицы не более, чем на 0,2%. Следовательно, применять ректификацию этих веществ для получения чистых изотопов хлора нецелесообразно <sup>113, 130</sup>.

### 3. Многоатомные изотопные вещества, не ассоциированные посредством водородной связи

(Соединения, изотопные по водороду, бору, углероду, азоту, кремнию, хлору, германию)

а. *Отрицательный изотопный эффект.* Во всех описанных выше случаях одно- и двухатомных молекул, кроме йодистого водорода, более тяжелая изотопная разновидность имеет меньшее давление пара. Известно и несколько многоатомных молекул, для которых наблюдается такой же эффект, ниже называемый нами отрицательным изотопным эффектом в давлении пара. Так, Кун с сотрудниками <sup>101</sup> методом рэлеевской дистилляции нашел, что для изотопных пар N<sup>15</sup>N<sup>14</sup>O<sup>16</sup>/N<sub>2</sub><sup>14</sup>O<sup>16</sup>; N<sub>2</sub><sup>15</sup>O<sup>18</sup>/N<sub>2</sub><sup>15</sup>O<sup>16</sup> при температуре около 184° К и N<sup>15</sup>O<sub>2</sub><sup>16</sup>/N<sup>14</sup>O<sub>2</sub><sup>16</sup> около 293° К величина  $P_{\tau}/P_{\lambda}$  равна: 0,9988; 0,9982 и 0,9973, соответственно.

В ряде работ показано, что уменьшение давления пара происходит также при замещении легкого углерода тяжелым в метане, этилене и этане. Джонс <sup>91</sup> непосредственно измерил давление пара трех образцов метана с содержанием от 28 до 71 ат.% C<sup>13</sup>H<sub>4</sub> и экстраполировал результаты до 100%-ного содержания последнего, исходя из пропорциональности изотопной разности давлений пара содержанию тяжелого углерода. Он нашел, что отношение  $P_{\tau}/P_{\lambda}$  изменяется от 0,9946 при 91,0° до 0,9965 при 104,8° К, что описывается уравнением:

$$\lg(P_{\tau}/P_{\lambda}) = 0,191/T - 36,8/T^2. \quad (23)$$

Для твердой фазы получено уравнение:

$$\lg(P_{\tau}/P_{\lambda}) = 0,10/T - 30/T^2. \quad (23')$$

Грот с сотрудниками <sup>90</sup> выполнил непосредственные измерения разности давлений пара метана природного состава и образца этого вещества, содержавшего 10 ат.% C<sup>13</sup>, в области 90,7–96,0° К. Значения  $\lg(P_{\tau}/P_{\lambda})$ , полученные в <sup>90</sup>, на 5% меньше соответствующих значений, следующих из (23). Клузиус и Бюлер <sup>115</sup>, сравнив давление пара C<sup>13</sup>H<sub>4</sub>, содержащего только 0,2 мол.% C<sup>12</sup>H<sub>4</sub>, и природного метана (1,1%

$\text{C}^{13}\text{H}_4$ ) при тройной точке последнего, получили величину  $P_T/P_L = 0,996$ . Недавно Клузиус, Эндтингер и Шлейх<sup>116</sup> провели непосредственные измерения с 99,05%-ным  $\text{C}^{13}\text{H}_4$ , относительно обычного метана, между 91,17° и 110,44° К. По их данным, в этом интервале отношение  $P_T/P_L$  изменяется от 0,9945 до 0,9969, что хорошо согласуется с результатами Джонса<sup>91\*</sup>.

В работах<sup>107, 117</sup> проводилась рэлеевская дистилляция природного метана. По данным<sup>107</sup>, между 97,55 и 111,8° К отношение  $P_T/P_L$  для  $\text{C}^{13}\text{H}_4$  и  $\text{C}^{12}\text{H}_4$  изменяется от 0,9893 до 0,9902. Согласно<sup>117</sup>, это отношение в том же интервале температур уменьшается от 0,9900 до 0,9932. Таким образом, по работам, выполненным путем непосредственных дифференциальных измерений, между нормальными температурами плавления и кипения различие давлений пара  $\text{C}^{13}\text{H}_4$  и  $\text{C}^{12}\text{H}_4$  составляет ~0,5%, а по данным исследований, выполненных посредством рэлеевской дистилляции, природного метана, это различие примерно в два раза больше.

В работе<sup>117</sup> проводилась также рэлеевская дистилляция этилена и этана природного состава. Были получены следующие соотношения. Для  $\text{C}^{13}\text{C}^{12}\text{H}_4$  и  $\text{C}_2^{12}\text{H}_4$  в интервале 120,0—169,3° К:

$$\lg(P_T/P_L) = 0,0945/T - 0,00136; \quad (24)$$

для  $\text{C}^{13}\text{C}^{12}\text{H}_6$  и  $\text{C}_2^{12}\text{H}_6$  в интервале 130,0—184,5° К:

$$\lg(P_T/P_L) = 0,00213 - 0,3958/T \quad (25)$$

Из (23), (24) следует, что  $P_T < P_L$ , но различие этих величин не превышает 0,2%. Для этанов изотопный эффект быстро уменьшается с ростом температуры, и около нормальной точки кипения он уже, в пределах ошибки опыта, равен нулю. Вычислено, что теплота парообразования у  $\text{C}^{13}\text{H}_4$  больше, чем у  $\text{C}^{12}\text{H}_4$ , а у  $\text{C}^{13}\text{C}^{12}\text{H}_6$  больше, чем у  $\text{C}_2^{12}\text{H}_6$ , на несколько кал/моль<sup>118</sup>.

**б. Положительный изотопный эффект и смешанные случаи.** Долгое время считалось, что отрицательный изотопный эффект в давлении пара представляет собой общее явление. Однако значительное большинство изученных многоатомных молекул, не ассоциированных посредством водородной связи, проявляет положительный изотопный эффект — увеличение давления пара при замещении легкого изотопа тяжелым — или отрицательный эффект при одних температурах и положительный — при других. Положительный изотопный эффект наблюдается также для соединений, ассоциированных посредством водородной связи, если не замещается атом водорода, образующий эту связь, или когда ассоциация сохраняется и в газовой фазе.

**Углеводороды и их производные.** Начнем с тех случаев, когда при сравнительно низких температурах большее давление пара имеет легкая разновидность молекул, а при повышенных температурах, наоборот, тяжелая разновидность. Характерно в этом отношении поведение дейтерометанов. Изучению их было посвящено несколько работ<sup>119–121</sup>, причем наиболее полное и точное исследование Армстронга, Брикведда и Скотта<sup>121</sup>. Изотопный эффект в давлении пара они выразили в виде уравнений типа:

$$T \lg(P_D/P_H) = A - B/T, \quad (26)$$

значения констант  $A$  и  $B$  которых приведены в таблице 9 ( $H$  в этом уравнении означает  $\text{CH}_4$ ).

\* По<sup>116</sup>, температуры плавления и кипения (760 мм рт. ст.) равны, соответственно, для  $\text{C}^{13}\text{H}_4$ : 90,70 и 111,70° К, а для  $\text{C}^{12}\text{H}_4$ : 90,67 и 111,66° К. Теплота парообразования у  $\text{C}^{13}\text{H}_4$  выше, чем у  $\text{C}^{12}\text{H}_4$ , на 3,20 кал/моль при точке плавления и 2,52 кал/моль при 100°К.

ТАБЛИЦА 9

## Постоянные уравнения (26)

Вещество	A	B	Вещество	A	B
Твердое состояние			Жидкое состояние		
CH <sub>3</sub> D	1,260	110,2	CH <sub>3</sub> D	1,328	129,5
CH <sub>2</sub> D <sub>2</sub>	2,694	222,2	CH <sub>2</sub> D <sub>2</sub>	2,671	245,4
CHD <sub>3</sub>	4,452	351,7	CHD <sub>3</sub>	3,969	343,8
CD <sub>4</sub>	5,529	410,5	CD <sub>4</sub>	5,159	421,1

Для CH<sub>4</sub> приводятся следующие уравнения.

В интервале 54—90,66° К (над твердым телом):

$$\left. \begin{aligned} \lg P_{\text{мм}} &= 6,7838 - 477,46/T + 0,00469/T; \\ \text{в интервале } 90,66^\circ - 112^\circ \text{ К (над жидкостью):} \\ \lg P_{\text{мм}} &= 7,55073 - 483,22/T - 0,0030686 T \end{aligned} \right\} \quad (27)$$

Для молекул, последовательных по числу атомов дейтерия, отношения  $P_T/P_L$  приближенно образуют геометрическую прогрессию. Отклонение смесей изотопных метанов от идеального поведения незначительно.

ТАБЛИЦА 10

Тройные точки дейтерометанов <sup>121</sup>

Вещество	$P$ , мм рт. ст.	$T$ , °К
CH <sub>4</sub>	87,5	90,66
CH <sub>3</sub> D	84,5	90,41
CH <sub>2</sub> D <sub>2</sub>	82,0	90,17
CHD <sub>3</sub>	80,2	89,96
CD <sub>4</sub>	79,1	89,79

Кривые температурной зависимости отношения  $P_D/P_H$  (рис. 3) для всех четырех дейтерозамещенных проходят через значение «единица» и это наблюдается при тем меньшей температуре, чем больше атомов водорода замещено дейтерием. У тетрадейтерометана при 110° К давление пара уже приблизительно на 3% больше, чем у обычного метана\*.

Картина подобная поведению дейтерометанов, наблюдается при замещении водорода дейтерием в силанах. Стокланд <sup>123</sup> изучил давление пара моно- и дисилана и их дейтерозамещенных, содержащих ~99 ат. % дейтерия. Результаты выражены в виде уравнений (28), для которых значения констант  $A$ ,  $B$  и  $C$  даны в табл. 12

$$\lg P_{\text{мм}} = A/T + 1,75 \lg T + BT + C \quad (28)$$

Из (28) следует, что кривые температурной зависимости давления пара изотопных моносиланов пере-

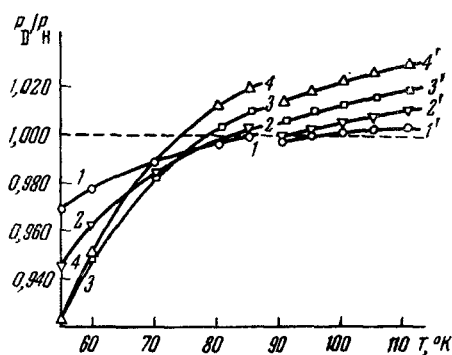


Рис. 3. Изотопный эффект в давлении пара дейтерометанов. H — CH<sub>4</sub>; D: 1, 1' — CH<sub>3</sub>D; 2, 2' — CH<sub>2</sub>D<sub>2</sub>; 3, 3' — CHD<sub>3</sub>; 4, 4' — CD<sub>4</sub>; 1, 2, 3, 4 — твердое состояние, 1', 2', 3', 4' — жидкое состояние

секаются при 132,5° К, т. е. ниже этой температуры замещение водорода дейтерием в силане вызывает уменьшение давления пара, а

\* Монодейтеротетраметилметан (неопентан) кипит при более низкой температуре, чем его обычный аналог <sup>122</sup>, из чего следует, что около нормальной точки кипения (282,7° К) и в этом случае дейтероуглеводород, по сравнению с его H аналогом, имеет большее давление пара.

ТАБЛИЦА 11

## Отношение давлений пара изотопных метанов

T, °K	CH <sub>3</sub> D/CH <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> D <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	CHD <sub>3</sub> /CH <sub>4</sub>	CD <sub>4</sub> /CH <sub>4</sub>	T, °K	CH <sub>3</sub> D/CH <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> D <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	CHD <sub>3</sub> /CH <sub>4</sub>	CD <sub>4</sub> /CH <sub>4</sub>
Твердое состояние					Жидкое состояние				
55	0,969	0,945	0,922	0,922	91	0,997	0,999	1,005	1,014
60	0,978	0,962	0,948	0,951	95	0,999	1,002	1,009	1,018
70	0,989	0,984	0,981	0,989	100	1,001	1,005	1,012	1,022
80		0,998	1,002	1,012	105	1,002	1,007	1,015	1,026
85	0,999	1,002	1,009	1,019	111	1,003	1,010	1,018	1,029

ТАБЛИЦА 12

## Константы уравнений (28) и температуры кипения изотопных силанов

Веще- ство	-A	-B·10 <sup>7</sup>	C	T. кип., °K	Веще- ство	-A	-B·10 <sup>7</sup>	C	T. кип., °K
SiH <sub>4</sub>	740,0	79 701	4,87448	161,95	Si <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	1380,2	69 309	5,78216	259,00
SiD <sub>4</sub>	773,0	94 026	5,31421	161,80	Si <sub>2</sub> D <sub>6</sub>	1394,3	71 510	5,91428	257,80

выше ее наблюдается обратное явление. В случае дисилана во всем интервале температур между нормальными точками плавления и кипения замещение водорода дейтерием вызывает увеличение давления пара (рис. 4). В другой работе<sup>124</sup> Стокланд показал, что Si<sub>3</sub>D<sub>8</sub> и Si<sub>4</sub>D<sub>10</sub> в жидком состоянии тоже имеют большее давление пара, чем их обычные аналоги Si<sub>3</sub>H<sub>8</sub> и Si<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, соответственно.

Цельтман и Фитцгibbon<sup>125</sup> изучили давление пара моно-, ди- и тригермана, в которых 99,6% водорода было замещено дейтерием. Результаты выражены в виде уравнений типа:

$$\lg P_{\text{мм}} = -\frac{\Delta H}{4,575 T} + B, \quad (29)$$

приложимых для давлений пара между 10 и 800 мм рт. ст. Значения  $\Delta H$  и константы  $B$  даны в табл. 13. Указанные там же температуры плавления определены экспериментально с точностью до 0,2°, а температуры кипения вычислены по (29). К сожалению, в<sup>125</sup>

параллельно дейтеридам не изучались обычные германы, и для давления пара последних приходится использовать данные других работ<sup>126</sup>, что уменьшает точность расчета изотопного эффекта. Температурная зависимость отношений  $P_D/P_H$ , вычисленных по данным<sup>125, 126</sup>, представлена на рис. 5. Ясно, что в отношении знака изотопного эффекта повторяется картина, наблюдаемая для изотопных метанов и силанов.

Большее давление пара тяжелой разновидности молекул наблюдается также у изотопных пентаборанов. Для них Шапиро и Диттер<sup>127</sup> приводят уравнения (30, 31), применимые в области 250—320° K, причем (30) относится к 99,5 ат.% дейтерия:

$$\lg P_{\text{мм}} (B_5H_9) = 9,49191 - 0,0028956 T - 1881,29/T \quad (30)$$

$$\lg P_{\text{мм}} (B_5D_9) = 9,46916 - 0,0028783 T - 1870/T. \quad (31)$$

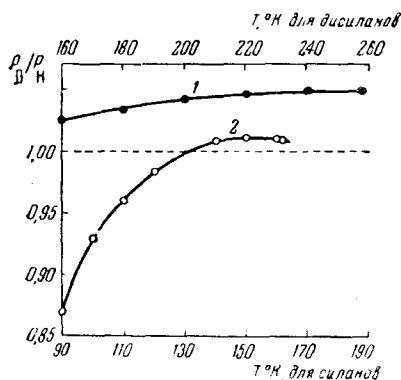


Рис. 4. Изотопный эффект в давлении пара дейтеросиланов. 1 — Si<sub>2</sub>D<sub>6</sub>/Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>; 2 — SiD<sub>4</sub>/SiH<sub>4</sub>.

ТАБЛИЦА 13

Температуры фазовых переходов и константы уравнения (29) для дейтеридов германия<sup>125</sup>

Вещество	Т. пл., °К	Т. кип., °К	$\Delta H$ пар., кал/моль	B
GeD <sub>4</sub>	107,0	184,0	3744	7,327
Ge <sub>2</sub> D <sub>6</sub>	165,3	301,6	6483	7,579
Ge <sub>3</sub> D <sub>8</sub>	172,9	383,7	7876	7,367

ТАБЛИЦА 14

Т, °К	$P_{B_2D_2}/P_{B_2H_2}$	Т, °К	$P_{B_2D_2}/P_{B_2H_2}$
250	1,057	300	1,042
260	1,053	310	1,039
270	1,048	320	1,037
280	1,047	329	1,035
290	1,044		

Отношения  $P_T/P_L$ , вычисленные по (30, 31), приведены в табл. 14. Из этих уравнений и уравнения Клаузиуса — Клапейрона следует, что замещение в пентаборане водорода дейтерием вызывает снижение т. кип. на 1° (332,2 вместо 333,2° К) и уменьшение теплоты парообразования на 40 кал/моль (7390 вместо 7430).

ТАБЛИЦА 15

Константы уравнения (32), температуры кипения и теплоты парообразования изотопных бензолов и циклогексанов<sup>129</sup>

Вещество	A	B	C	Т. кип., °К	$\Delta H$ пар. при 353 °К, кал/моль
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	6,9121	1214,64	51,96	353,26	7395
C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	6,8886	1196,38	53,96	352,47	7370
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	6,8450	1203,53	50,30	353,90	7215
C <sub>6</sub> D <sub>12</sub>	6,8704	1203,29	48,72	351,58	7150

Положительный изотопный эффект в давлении пара проявляют в жидкой фазе и два изученных в этом отношении циклических углеводорода: дейтеробензол и дейтероциклогексан. C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> изучался в работах<sup>128, 129</sup>, а C<sub>6</sub>D<sub>12</sub> — в<sup>129</sup>. Температурная зависимость давления пара этих углеводородов и их водородных аналогов выражается уравнениями типа (32), для которых значения констант A, B и C приведены в табл. 15; отношения  $P_T/P_L$  даны в табл. 16.

$$\lg P_{mm} = A - B/(T - C). \quad (32)$$

Увеличение давления пара, уменьшение температуры кипения и теплоты парообразования происходит при замещении водорода дейтерием в моногалогенметилах<sup>132</sup>, хлороформе<sup>234</sup> и хлорпропине<sup>133</sup>. Для этих веществ получены следующие уравнения:

$$\lg P_{mm} (CH_3Cl) = -15,90,72/T - 3,97770 \lg T + 18,7955; \quad (33)$$

$$\lg P_{mm} (CD_3Cl) = -1593,76/T - 4,06144 \lg T + 19,02286; \quad (34)$$

$$\lg P_{mm} (CH_3Br) = -1696,01/T - 3,36805 \lg T + 17,23566; \quad (35)$$

$$\lg P_{mm} (CD_3Br) = -1683,89/T - 3,28743 \lg T + 17,00870; \quad (36)$$

$$\lg P_{mm} (CH_3J) = -1476,2/T + 7,5549; \quad (37)$$

$$\lg P_{mm} (CD_3J) = -1471,9/T + 7,5613; \quad (38)$$

$$\lg P_{mm} (CH_3C \equiv CCl) = -1480/T + 7,740; \quad (39)$$

$$\lg P_{mm} (CD_3C \equiv CCl) = -1487/T + 7,782$$

Об изотопном эффекте можно судить по данным табл. 17, вычисленным по (33—39).



ТАБЛИЦА 16

Отношения давлений пара изотопных бензолов и циклогексанов<sup>129</sup>

Т, °К	$\frac{C_6D_6}{C_6H_6}$	$\frac{C_6D_{12}}{C_6H_{12}}$	Т, °К	$\frac{C_6D_6}{C_6H_6}$	$\frac{C_6D_{12}}{C_6H_{12}}$
283	1,024	1,093	323	1,026	1,081
293	1,025	1,090	333	1,025	1,077
303	1,026	1,088	343	1,025	1,074
313	1,026	1,084	353	1,025	1,072

ТАБЛИЦА 17

Отношение давлений пара изотопных галогенпроизводных

Т, °К	$\frac{CD_3Cl}{CH_3Cl}$	Т, °К	$\frac{CD_3Br}{CH_3Br}$	Т, °К	$\frac{CD_3J}{CH_3J}$	Т, °К	$\frac{CD_3C\equiv CCl}{CH_3C\equiv CCl}$
183	1,055	203	1,040	273	1,055	230	1,030
193	1,048	213	1,040	283	1,055	240	1,032
203	1,044	223	1,040	293	1,052	250	1,032
213	1,042	233	1,037	303	1,052	260	1,035
223	1,040	243	1,036	315	1,048	270	1,037
233	1,037	263	1,033			280	1,040
243	1,035	273	1,032			290	1,040
249	1,032	277	1,032				

ТАБЛИЦА 18

Теплота парообразования и температура кипения изотопных галогенпроизводных<sup>131</sup>

Вещество	Т. кип., °К (760 мм рт. ст.)	$\Delta H$ пар. при т. кип. Н-со- единения, кал/моль	Вещество	Т. кип., °К (760 мм рт. ст.)	$\Delta H$ пар. при т. кип. Н-со- единения, кал/моль
CH <sub>3</sub> Cl	249,4	5310	CD <sub>3</sub> Br	276,0	5900
CD <sub>3</sub> Cl	248,6	5280	CH <sub>3</sub> J	316,0	6750
CH <sub>3</sub> Br	276,8	5910	CD <sub>3</sub> J	314,6	6730

ТАБЛИЦА 19

Нормальные температуры кипения дибромдейтерометанов

Вещество	Т кип., °С	Вещество	Т. кип., °С
CH <sub>3</sub> Br—CH <sub>3</sub> Br	131,55	CH <sub>2</sub> Br—CD <sub>2</sub> Br	130,90
CH <sub>2</sub> DBr—CH <sub>3</sub> Br	131,25	CH <sub>2</sub> DBr—CD <sub>2</sub> Br	130,50
CH <sub>2</sub> DBr—CH <sub>2</sub> DBr	130,90	CD <sub>2</sub> Br—CD <sub>2</sub> Br	130,15

Интересно, что с ростом температуры, в одной и той же области ее, отношение  $P_T/P_L$  для галогенметилов уменьшается, а для хлорпропина, наоборот, увеличивается. Как видно из рис. 6 и 7, увеличение  $P_T/P_L$  с ростом температуры наблюдается также для метана и силанов. Для других дейтерогалогенуглеводородов давление пара не изучалось, но имеются характерные данные<sup>134</sup> о влиянии замещения водорода дейтерием на температуру кипения дибромметана. По сравнению с обычной разовидностью этого вещества, его дейтерозамещенные кипят тем ниже, чем больше число атомов дейтерия в молекуле, при-

чем инкремент, приходящийся на один замещенный атом водорода, составляет  $0,35^\circ$ . Однако температуры плавления дейтерозамещенных выше, чем у обычного дибромметана.

*Соединения, изотопные по бору и кремнию.* Жаворонков и сотрудники<sup>12, 13, 21, 135</sup> рэлеевской дистилляцией определили изотопный эффект

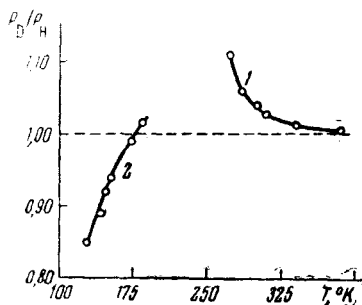


Рис. 5. Изотопный эффект в давлении пара дейтерогерманов. 1 —  $\text{Ge}_3\text{D}_8/\text{Ge}_3\text{H}_8$ , 2 —  $\text{GeD}_4/\text{GeH}_4$

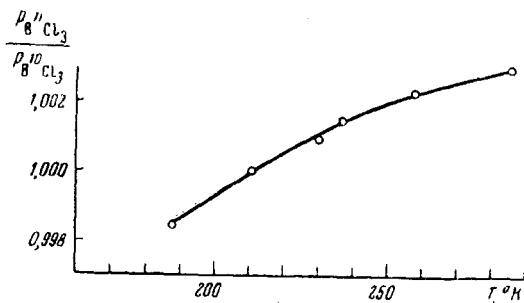


Рис. 6. Температурная зависимость отношения давлений пара изотопных хлоридов бора

в давлении пара хлорида и фторида бора. Для системы  $\text{B}^{11}\text{Cl}_3 - \text{B}^{10}\text{Cl}_3$  было найдено, что ниже  $211,5^\circ\text{K}$   $P_T < P_L$ , а выше этой температуры имеет место обратное явление (рис. 6). Между  $188$  и  $286^\circ\text{K}$  изотопный эффект описывается уравнением:

$$\lg(P_T/P_L) = 0,00483 - 1,00757/T, \quad (40)$$

где «Т» и «Л» обозначают  $\text{B}^{11}\text{Cl}_3$  и  $\text{B}^{10}\text{Cl}_3$ , соответственно. При нормальной т. кип. ( $285,9^\circ\text{K}$ ) величина  $P_T/P_L$  составляет 1,003. Согласно более ранней работе<sup>136</sup>, это отношение при той же температуре равно 1,002, однако последняя величина вычислена по результатам ректификации  $\text{BCl}_3$ , что дает менее точные результаты, чем метод рэлеевской дистилляции. Почти в три раза больший положительный изотопный эффект в давлении пара установлен у фторида бора. Для системы  $\text{B}^{11}\text{F}_3 - \text{B}^{10}\text{F}_3$  в работах<sup>21, 137</sup> приводится уравнение:

$$\lg(P_T/P_L) = 0,01903 - 2,6796/T, \quad (41)$$

из которого следует, что, как и в случае хлорида бора, с ростом температуры

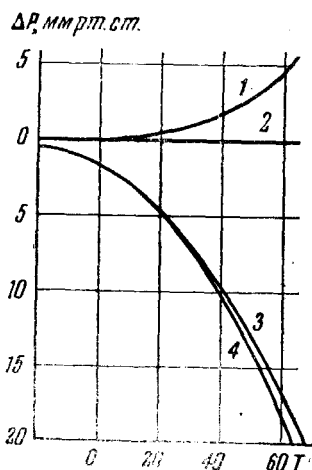


Рис. 7. Различия давления пара ( $P$ ) изотопных метанолов.  $\Delta P = P(\text{D-спирта}) - P(\text{CH}_3\text{OH})$ . 1 —  $\text{CD}_3\text{OH}$ ; 2 —  $\text{CH}_3\text{OH}$ ; 3 —  $\text{CD}_3\text{OD}$ ; 4 —  $\text{CH}_3\text{OD}$

увеличивается отношение  $P_T/P_L$ . При нормальной т. кип. ( $171,5^\circ\text{K}$ ) эта величина составляет 1,0075. Такое же значение ее получено в<sup>138</sup>. Согласно<sup>139</sup>, указанное отношение при т. кип. равно 1,0082, а по<sup>140</sup> — 1,0091.

Зельвенским и другими<sup>141</sup> было установлено, что сероуглерод  $\text{C}^{13}\text{S}_2$ <sup>32</sup> более летуч, чем его изотопный аналог  $\text{C}^{12}\text{S}_2$ <sup>32</sup>.

Положительный изотопный эффект в давлении пара установлен Орловым и Жаворонковым<sup>142</sup> также для изотопов  $\text{Si}^{30}$ ,  $\text{Si}^{29}$  и  $\text{Si}^{28}$  в случае хлорида кремния. В результате длительной ректификации

этого вещества природного состава было найдено, что пар слегка обогащен тяжелыми изотопами.

Из описанного выше экспериментального материала ясно, что знак изотопного эффекта в давлении пара зависит от интервала температуры, сложности молекулы, относительно различия масс ее изотопных разновидностей. Как следует из работы<sup>143</sup>, значительную роль в этом отношении играет и природа самих изотопов. Было установлено, что при перегонке хлороформа и четыреххлористого углерода тяжелый углерод ( $C^{13}$ ) накапливается в дистилляте, как при перегонке, бензола. Но тяжелый хлор ( $Cl^{37}$ ), наоборот, концентрируется в остатке. Дистилляция проводилась при  $34,6^\circ$  в колонках с большим числом теоретических тарелок и при очень высоких флегмовых числах. Анализ проводился масс-спектроскопическим путем. Относительное различие давлений пара вычислялось по уравнению Фенске:

$$(P_T - P_L)/P_L = (R_{oc}/R_d)^{1/n} - 1, \quad (42)$$

где  $P_T$  и  $P_L$  — давления пара чистых тяжелой и легкой разновидностей, содержащих разные изотопы только данного атома, при температуре дистилляции;  $R_{oc}$  и  $R_d$  — отношения концентрации легкого изотопа к концентрации тяжелого, в остатке и дистилляте, соответственно;  $n$  — число теоретических тарелок. Из (42) и результата приближенного интегрирования уравнения Клаузиуса — Клапейрона, в предположении, что для изотопных аналогов постоянные этого интегрирования одинаковы, а также с использованием правила Трутона, было получено выражение для изотопной разности температур кипения:

$$T_T - T_L = -(T^2/10,7 \cdot T_n n) \ln(R_{oc}/R_d) \quad (43)$$

ТАБЛИЦА 20

Данные изотопного фракционирования  
по  $^{143}307,8^\circ K$

Система	$P_T/P_L$	$T_T - T_L^*$
$C^{13}HCl_3 - C^{12}HCl_3$	1,0008	-0,02
$CHCl^{37}Cl_2^{35} - CHCl_3^{35}$	0,9999	+0,003
$C^{13}Cl_4 - C^{12}Cl_4$	1,0013	-0,033
$CCl^{37}Cl_3^{35} - CCl_4^{35}$	0,99997	+0,001
$C^{13}C_5^{12}H_6 - C_6^{12}H_6$	1,00025	-0,006

\*  $T_T$  и  $T_L$  — температуры кипения тяжелой и легкой разновидностей для давления, при котором данное вещество обычного состава кипит при  $307,8^\circ K$ .

Здесь  $T_T$  и  $T_L$  — абсолютные температуры кипения чистых тяжелой и легкой разновидностей для давления, при котором велась дистилляция;  $T$  и  $T_n$  — температуры кипения данного вещества обычного изотопного состава при том же давлении и при 1 атмосфере соответственно. Результаты расчетов приведены в табл. 20.

Данные<sup>143</sup> представляют два случая, когда для определенного вещества при одной и той же температуре относительно одного элемента наблюдается положительный изотопный эффект в давлении пара, а относительно другого — отрицательный. Однако обращает на себя внимание то, что в процентном отношении разность давлений пара для веществ, изотопных относительно хлора, в 10—40 раз меньше такой разности для веществ, изотопных относительно углерода, тогда как соответствующие процентные различия масс изотопных молекул или атомов сравнительно близки одно к другому.

#### 4. Многоатомные изотопные молекулы, ассоциированные посредством водородной связи

а. Соединения, не ассоциированные в газовой фазе или ассоциированные в малой степени (спирты, аммиак, амины, вода и цианистый водород). В изложенной выше работе<sup>143</sup> изучено также разделение

изотопов углерода и кислорода при фракционировании метанола, и установлены изотопные эффекты, противоположные по знаку. Тяжелый углерод накапливался в дистилляте, как это наблюдалось и при разгонке хлороформа, четыреххлористого углерода и бензола, а тяжелый кислород концентрировался в остатке (табл. 21). Однако, если при дистилляции  $\text{CCl}_4$  и  $\text{CHCl}_3$  положительный изотопный эффект относительно  $\text{C}^{13}$  в процентном выражении в десятки раз превышал отрица-

ТАБЛИЦА 21

Относительное различие давлений пара  
и разность температур кипения  
изотопных метанолов\*

Тяжелая молекула (т)	$P_t/P_l$		$T_t - T_l, ^\circ \text{ по }^{143}$
	по $^{143}$	по $^{141}$	
$\text{C}^{13}\text{H}_3\text{O}^{16}\text{H}$	1,002	1,0043	$-5,5 \cdot 10^{-3}$
$\text{C}^{14}\text{H}_3\text{O}^{16}\text{H}$		1,001	
$\text{C}^{12}\text{H}_3\text{O}^{18}\text{H}$	0,997	0,9971	0,07

\* Вычислено по результатам ректификации. Легкая молекула (л) во всех случаях  $\text{C}^{12}\text{H}_3\text{O}^{16}\text{H}$ ;  $T$  — температура кипения при 200 мм рт. ст.

тельный эффект относительно  $\text{C}^{13}$ , то при разгонке метанола, наоборот, отрицательный изотопный эффект относительно  $\text{O}^{18}$  в процентном отношении почти в десять раз превышал положительный эффект относительно  $\text{C}^{13}$ .

Еще более характерно сравнение изотопных эффектов в давлении пара с  $\text{C}^{12}\text{H}_3\text{O}^{18}\text{H}$  и  $\text{C}^{14}\text{H}_3\text{O}^{16}\text{H}$ , так как для этих разновидностей метанола, по сравнению с  $\text{C}^{12}\text{H}_3\text{O}^{16}\text{H}$  почти одинаково относительное увеличение как массы молекулы, так и массы изотопных атомов. В табл. 23 приведены результаты фракционирования обычного метанола с добавкой  $\text{C}^{14}\text{H}_3\text{O}^{16}\text{H}$ , полученные в работе  $^{141}$ . В согласии с  $^{143}$ , было найдено

что тяжелый углерод накапливается в дистилляте, а тяжелый кислород — в остатке. При содержании одного и того же изотопа кислорода, молекулы с  $\text{C}^{14}$  более летучи, чем молекулы с  $\text{C}^{13}$ , которые, в свою очередь, более летучи, чем молекулы с  $\text{C}^{12}$ . В процентном выражении накопление  $\text{O}^{18}$  в остатке примерно в 7 раз больше накопления  $\text{C}^{14}$  в дистилляте. Обогащение тяжелым кислородом остатка при дистилляции метанола наблюдалось и в других работах  $^{144}, ^{145}$ . В работе  $^{141}$  для метанола установлено, что в остатке в значительной мере накапливается также дейтерий, в работе  $^{146}$  показано, что это происходит за счет изменения изотопного состава водорода гидроксильной группы. В  $^{147}$  наблюдалось обогащение дейтерием остатка при ректификации этанола.

Для изотопного эффекта в давлении пара дейтероспиртов характерна работа Беерсманса и Юнгера  $^{148}$ . Эти авторы синтезировали изотопные метанолы  $\text{CD}_3\text{OH}$ ;  $\text{CH}_3\text{OD}$ ;  $\text{CD}_3\text{OD}$  и измерили разность давлений пара каждого из этих веществ, с одной стороны, и обычного метанола, — с другой (рис. 7). Оказалось, что в интервале  $0-60^\circ\text{C}$  замещение дейтерием трех атомов водорода метильной группы вызывает увеличение давления пара примерно на 0,7%. Такое же замещение единственного атома водорода в гидроксиле вызывает эффект, обратный по знаку и примерно в 7 раз больший, — уменьшение давления пара на величину от 3% ( $60^\circ$ ) до 6% ( $0^\circ$ ). Замещение дейтерием всех атомов водорода в молекуле метанола тоже вызывает понижение давления пара, но на несколько десятых процента меньше, чем в предыдущем случае, что представляет собой результат наложения обоих описанных эффектов.

В отношении замещения водорода дейтерием в радикале метанол ведет себя так, как описанные выше углеводороды и галогенпроизводные, а также дисилан, дигерман, пентаборан. В отношении же замещения водорода в гидроксиле наблюдается большой отрицательный изотопный эффект, как это было у одно- и двухатомных молекул при сравнительно низких температурах. Давление пара изотопных разно-

видностей метанола с точностью  $\sim 2$  мм рт. ст. выражается уравнениями типа:

$$\lg P_{\text{мм}} = A + B/T + C \lg T \quad (44)$$

Значения констант  $A$ ,  $B$  и  $C$  даны в табл. 24. Дифференцирование (44) по температуре и сопоставление результата с уравнением Клаузиуса — Клапейрона приводит к выражению:

$$\Delta H_{\text{пар}} = -4,574B + 1,986CT \quad (45)$$

Теплоты парообразования, вычисленные по (45), и нормальные температуры кипения, рассчитанные по (44), приведены в табл. 22.

ТАБЛИЦА 22

Температуры кипения, теплоты парообразования и константы уравнений (44) для изотопных метанолов

Вещество	Ат. % D	Т. кип., °К	$\Delta H_{\text{пар}}$ , при т. кип. кал/моль	A	-B	-C	Ссылка на литературу
CH <sub>3</sub> OH	0	338,0	9010	16,36638	2348,68	2,58414	149
CD <sub>3</sub> OH	98	337,8	9005	16,87022	2372,83	2,75386	148
CH <sub>3</sub> OD	92	338,7	9105	17,20687	2408,54	2,85113	148
CD <sub>3</sub> OD	98 в CD 97 в OD	338,6	9120	16,42088	2372,75	2,58178	148

По калориметрическим данным<sup>150</sup>, при 273°К теплота парообразования CH<sub>3</sub>OD составляет 9385±20, а CH<sub>3</sub>OH — 9205±20 кал/моль, что по знаку и порядку величины изотопного эффекта соответствует данным<sup>148</sup>. Наряду с этим, согласно<sup>150</sup>, CH<sub>3</sub>OD, по сравнению с CH<sub>3</sub>OH, имеет меньшие значения теплоты (726±±3 против 755±3 кал/моль) и температуры (173,5° против 175,4° К) плавления.

Рабинович, Соколов и Артюхин<sup>151</sup> изучили влияние замещения водорода дейтерием в гидроксильных группах метилового, этилового, изомерных пропиловых, нормального и изомерного первичных и вторичного бутиловых спиртов на

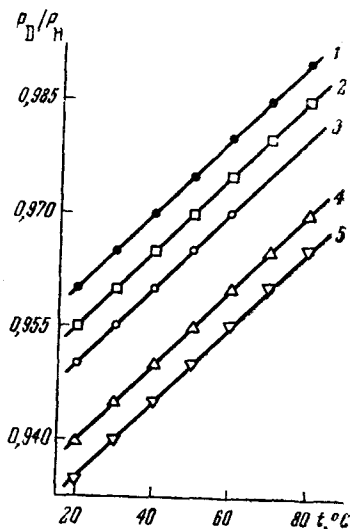


Рис. 8. Влияние замещения водорода дейтерием в гидроксильной группе спиртов на давление пара. (Экспериментальные значения  $P_D/P_H$  округлены до точности 0,5%). 1 — вторичный бутанол; 2 — изобутанол, 3 — метанол, 4 — этанол и изопропанол, 5 — пропанол и n-бутанол

их давление пара. Для изотопных метанолов результаты с точностью до 1 мм рт. ст. совпадают с изложенными выше данными<sup>148</sup>. Давление пара других спиртов выражается уравнениями типа (46), для которых константы  $A$ ,  $B$  и  $C$  приведены в табл. 23

$$\lg P_{\text{мм}} = A + B/T + C \lg T \quad (46)$$

Все изученные дейтероспирты (95—98% D в гидроксильной группе) имеют меньшее давление пара, чем их водородные аналоги. Изотопный эффект составляет несколько процентов. Его зависимость от состава и строения спирта и от температуры видна из рис. 8.

ТАБЛИЦА 23

Константы уравнений (46) для этанола и пропанолов — в интервале 20–70°, для бутанолов 20–80°

Спирт	A	—B	—C	Спирт	A	—B	—C
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	24,1146	2898,10	5,1000	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> OH	30,6838	3648,5	7,1166
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OD	24,5030	2932,60	5,2209	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> OD	31,1884	3695,4	7,2691
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH	35,5791	3670,60	8,8750	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub> OH	31,6340	3631,40	7,4415
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OD	36,2509	3706,10	9,1110	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub> OD	31,5004	3634,70	7,3871
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHOH	25,8692	3079,70	5,6153	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CHONCH <sub>3</sub>	33,5817	3628,5	8,1468
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHOD	26,0250	3121,00	5,6348	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CHODCH <sub>3</sub>	34,3629	3488,7	8,8160

Уменьшение давления пара при замещении водорода дейтерием в группах —ОН пентанола и —SH этилтиола описано Хобденом и со-

ТАБЛИЦА 24

Отношение давлений пара изотопных разновидностей аммиака

г. °К	ND <sub>3</sub> /NH <sub>3</sub> * твердые%	г. °К	ND <sub>3</sub> /NH <sub>3</sub> * жидкие%	г. °К	N <sup>15</sup> N <sub>3</sub> /N <sup>14</sup> N <sub>3</sub> ** жидкие%
180	0,715	202	0,815	198	0,994
185	0,728	210	0,831	209	0,996
190	0,740	220	0,851	228	0,997
195	0,751	230	0,869	240	0,998
		236	0,880		

\* 98% дейтерия.

\*\* 100% тяжелого азота — экстраполяция.

гласно непосредственным измерениям Киришенбаума и Юри<sup>95</sup>, для ND<sub>3</sub> (т), содержащего 98 ат. % D, и обычного NH<sub>3</sub> (л) имеем:

$$\text{твердое состояние } \lg(P_{\text{т}}/P_{\text{л}}) = 0,1305 - 49,69/T \quad (57)$$

$$\text{жидкое состояние } \lg(P_{\text{т}}/P_{\text{л}}) = 0,14003 - 46,45/T$$

Дейтероаммиак, по сравнению с обычным аммиаком, имеет на 212 кал/моль большую теплоту парообразования и на 2,37° более высокую температуру кипения. В данном случае такие же по знаку изотопные различия наблюдаются и для теплоты плавления и температуры тройной точки: у ND<sub>3</sub>, по сравнению с NH<sub>3</sub>, эти величины больше, соответственно, на 15 кал/моль и 3,11°. Замещение в аммиаке азота N<sup>14</sup> азотом N<sup>15</sup><sup>155-157</sup> вызывает такие же по направлению изотопные эффекты, как и замещение водорода дейтерием в том же веществе. Тоде<sup>155</sup> выполнил непосредственные измерения с жидким аммиаком, содержащим 70,6% N<sup>15</sup>H<sub>3</sub> (т), относительно обычного NH<sub>3</sub>, содержавшего 0,38% N<sup>15</sup>H<sub>3</sub> (л). Для давления пара было найдено:

$$\lg(P_{\text{т}}/P_{\text{л}}) = 0,00325 - (0,9593/T) \quad (48)$$

Путем экстраполяции, исходя из аддитивности, вычислено, что полное замещение N<sup>14</sup> на N<sup>15</sup> в аммиаке вызывает увеличение теплоты парообразования, температуры кипения и температуры тройной точки на 6,25 кал/моль; 0,055 и 0,118°, соответственно.

Еще до работ о дейтероаммиаке было показано<sup>158</sup>, что понижение давления пара наблюдается при замещении водорода дейтерием в метиламине. В этом случае для 99 ат. % D отношение  $P_{\text{D}}/P_{\text{H}}$  составляет от 0,92 при 223° до 0,95 при 263° К. Температура плавления ND<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> (184,0°) на 3,9° выше, чем у NH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>.

ТАБЛИЦА 25

## Отношения давлений пара изотопных разновидностей воды

$t, ^\circ\text{C}$	$\frac{\text{HTO}^{16}}{\text{H}_2\text{O}^{16}}$ по <sup>178</sup>	$\frac{\text{D}_2\text{O}^{16}}{\text{H}_2\text{O}^{16}}$ по <sup>167</sup>	$\frac{\text{D}_2\text{O}^{16}}{\text{H}_2\text{O}^{16}}$ по <sup>162</sup>	$\frac{\text{HDO}^{16}}{\text{H}_2\text{O}^{16}}$ по <sup>162</sup>	$\frac{\text{H}_2\text{O}^{18}}{\text{H}_2\text{O}^{16}}$ по <sup>26</sup>	$\frac{\text{H}_2\text{O}^{17}}{\text{H}_2\text{O}^{16}}$ по <sup>170</sup>
0			0,797	0,893		
10		0,836	0,846	0,920		
20		0,854	0,867	0,931	0,9912	
30	0,800	0,871	0,880	0,939	0,9918	
40	0,855	0,885	0,891	0,944	0,9926	
50	0,975	0,899	0,903	0,951	0,9933	
60	0,885		0,914	0,956	0,9940	0,9976
70	0,895		0,926	0,962	0,9947	0,9975
80			0,934	0,966	0,9954	
90			0,943	0,971	0,9961	
100			0,951	0,975	0,9968	

$t, ^\circ\text{C}$	$\frac{\text{D}_2\text{O}^{16}}{\text{H}_2\text{O}^{16}}$ по <sup>162</sup>	$\frac{\text{HDO}^{16}}{\text{H}_2\text{O}^{16}}$ по <sup>162</sup>	$t, ^\circ\text{C}$	$\frac{\text{D}_2\text{O}^{16}}{\text{H}_2\text{O}^{16}}$ по <sup>161, 162</sup>	$\frac{\text{HDO}^{16}}{\text{H}_2\text{O}^{16}}$ по <sup>162</sup>	$t, ^\circ\text{C}$	$\frac{\text{D}_2\text{O}^{16}}{\text{H}_2\text{O}^{16}}$ по <sup>161</sup>
110	0,957	0,978	180	0,989	0,995	260	1,007
120	0,963	0,981	190	0,992	0,996	280	1,010
130	0,969	0,984	200	0,995	0,997	300	1,012
140	0,974	0,987	210	0,997	0,998	320	1,014
150	0,978	0,989	220	0,999	1,000	340	1,017
160	0,982	0,991	230	1,001	1,000	360	1,019
170	0,986	0,993	240	1,004	1,002	370	1,021

Из аминоксоединений изучен еще анилин. В работе<sup>151</sup> установлено, что и у этого вещества замещение водорода амино-группы дейтерием вызывает понижение давления пара. В данном случае изотопный эффект сравнительно быстро уменьшается с ростом температуры: для  $\text{C}_6\text{H}_5\text{ND}_2$  при  $50^\circ$  он составляет 3,5%, а при  $80^\circ$  — уже 0,5%. Это, по-видимому, объясняется сравнительно быстрым уменьшением степени ассоциации анилина с повышением температуры.

Особенно подробно изотопный эффект в давлении пара изучен для тяжелой воды. Для окиси дейтерия очень точные результаты получены в ряде работ<sup>158–167</sup>, в большей части которых применялись методы непосредственного измерения давления. В табл. 25 приведены величины  $P_1/P_2$  для жидких  $\text{D}_2\text{O}$  (99,7–99,8 ат.%) и  $\text{H}_2\text{O}$ , полученные Киршенбаумом<sup>162</sup> путем графического усреднения экспериментальных данных<sup>163–166</sup>, а также соответствующие результаты наиболее поздних прецизионных работ Комбса, Гурина и Смита<sup>167</sup> и Оливера и Грисарда<sup>161</sup>. Интересны два факта: сравнительно большое понижение давления пара воды в результате замещения водорода дейтерием в области  $0–50^\circ$  и изменение знака изотопного эффекта вблизи  $225^\circ$ . Согласно<sup>165–166</sup>, до этой температуры  $P(\text{D}_2\text{O}) < P(\text{H}_2\text{O})$ , а выше ее, наоборот,  $P(\text{D}_2\text{O}) > P(\text{H}_2\text{O})$ , так что  $225^\circ$  является точкой пересечения кривых температурной зависимости давления пара тяжелой и обычной воды. (Для краткости эта точка ниже будет называться «температурой пересечения».) С ошибкой  $\sim 0,5\%$  в области  $20–100^\circ$  и  $0,1\%$  между  $100$  и  $370^\circ$  можно применять уравнение  $(t - ^\circ\text{C})$ :

$$\lg [P(\text{D}_2\text{O})/P(\text{H}_2\text{O})] = 0,0306605 - 9,14056/(75,753 + t) *.$$

\* C. B. Willingham и сотрудники, J. Res. Nat. Bureau Stand., 35, 219 (1945); E. W. Waller, Proc. Joint. Conf. Thermodyn. Props. Fluids, 1957, London, L. JME, 1958, стр. 15.

Комбс и Смит<sup>168</sup> установили, что некоторые электролиты при концентрации  $\sim 0,1$  M вызывают увеличение значения  $P(D_2O)/P(H_2O)$  на несколько процентов и понижение температуры пересечения на десятки градусов (табл. 26, рис. 9). Ионы сравнительно малых размеров, например  $Li^+$  и  $F^-$ , влияют на эти величины слабее, чем

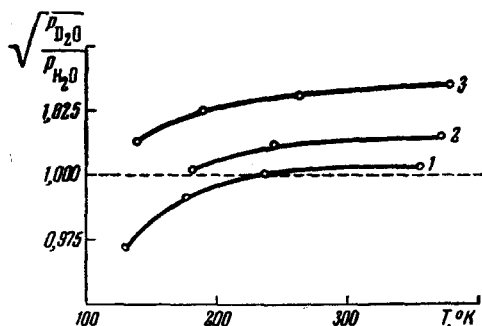


Рис. 9. Температурная зависимость величины  $\alpha = [P(D_2O)/P(H_2O)]$  для растворов LiI при концентрациях соли в молярных долях: 1 — 0,005; 2 — 0,100; 3 — 0,150

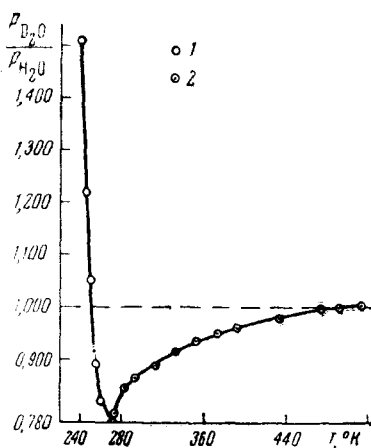


Рис. 10. Изотопный эффект в давлении пара тяжелой воды: 1 — твердой;  $P(D_2O)$  вычислено по (48);  $P(H_2O)$  — из <sup>233</sup>, 2 — жидкой <sup>162</sup>

большие ионы, как  $J^-$  и  $PO_4^{3-}$ . Авторы работы<sup>168</sup> предлагают применить наблюдавшийся ими эффект для обогащения воды дейтерием путем экстрактивной дистилляции ее выше температуры пересечения, так как при концентрации LiI  $\sim 0,15$  или  $K_3PO_4 \sim 0,10$  M можно достигнуть значения коэффициента разделения:

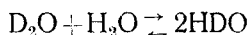
$$\alpha = [P(D_2O)/P(H_2O)]^{1/2} = 1,035^*.$$

Неожиданные данные получили Жоханнин-Гиллес и Жоханнин<sup>160</sup> для разности давлений пара тяжелого и обычного льда между 273 и 240° K. Оказалось, что в этой области температур с понижением температуры отношение  $P_T/P_L$  увеличивается, причем около 249° K  $P_T = P_L$ . Следовательно, кроме описанной выше точки пересечения кривых температурной зависимости давления пара  $D_2O$  и  $H_2O$  в жидком состоянии около 498° K, такая точка наблюдается для твердого состояния около 249° K. Давление пара тяжелого льда в области 240—273° K, по данным<sup>160</sup>, описывается следующим уравнением:

$$\lg P_{\text{мл}} = -2886,9/T - 1,0327 \lg T - 0,199156 T + 0,000368 T^2 + 40,5677 \quad (49)$$

Лед содержал 99,5 ат. % D. С (49) согласуются данные для тяжелого льда между 273 и 275° K, ранее полученные в работе<sup>171</sup>. На рис. 10 представлена температурная зависимость величины  $P_D/P_H$  для тяжелой и обычной воды во всем изученном интервале: 240—625° K.

Для HDO давление пара не может быть измерено непосредственно, так как имеет место быстро устанавливающееся равновесие:



\* Здесь допускается, что при малом содержании  $\alpha = P(HDO)/(H_2O)$  и что (50) верно.



Например, как следует из величины константы равновесия<sup>25</sup> этой реакции, при 25 и 50 ат. % дейтерия в смеси содержится ~48 мол. % HDO и по 26% D<sub>2</sub>O и H<sub>2</sub>O. Однако некоторые исследователи<sup>172, 173</sup> допускают, что справедливо соотношение:

$$P(\text{HDO}) = [P(\text{H}_2\text{O}) \cdot P(\text{D}_2\text{O})]^{1/2}, \quad (50)$$

т. е. в данном случае приложимо правило средней геометрической величины относительно массы молекулы<sup>97</sup>. Валь и Юри<sup>164</sup> воспользовались рэлеевской дистилляцией для определения давления пара HDO. Они допустили, что растворы изотопных разновидностей воды являются идеальными, и, вследствие этого при низком содержании дейтерия, когда концентрация D<sub>2</sub>O мала, коэффициент разделения  $\alpha$  приближенно равен отношению давлений пара HDO и H<sub>2</sub>O. Было найдено, что значения  $P(\text{HDO})$ , вычисленные из (50) и из экспериментальной величины  $\alpha$ , в пределах ошибки определения последней совпадают. Шутц<sup>174</sup>, проводя при 100° ординарную перегонку воды, содержащей 1 ат. % дейтерия (1,98 HDO; 0,01% D<sub>2</sub>O), нашел значение  $\alpha$  непосредственно из экспериментальных данных о составе равновесных фаз. Получилось, что при 100°  $P(\text{HDO})/P(\text{H}_2\text{O}) = 0,971$ , тогда как соответствующая величина, вычисленная по (50), составляет 0,975. По данным работы<sup>167</sup>, в которой был использован тот же метод, в интервале 10—50° различие значений  $\alpha$ , полученных экспериментально и вычисленных по (50), достигает 0,6%, что в два-три раза больше ошибки опыта. Это, по-видимому, означает, что растворы изотопных разновидностей воды слегка отклоняются от идеального поведения.

ТАБЛИЦА 26

Влияние электролитов на  $T$  пересечения кривых  $P-T$   
для D<sub>2</sub>O и H<sub>2</sub>O<sup>163</sup>

Электролит	Концентрация, моляр. доли	$T$ Понижение пересечения, градусов	Электролит	Концентрация, моляр. доли	$T$ пересечения, градусов
AgF	0,100	12	LiJ	0,150	114
KF	1,100	30	LiJ	0,100	50
KCl	0,110	74	LiJ	0,0005	0
KBr	0,010	68	ZnJ <sub>2</sub>	0,100	46
KJ	0,103	81	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,100	0
NaJ	0,092	67	K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0,100	137

Отношение  $P(\text{H}_2\text{O}^{18})/P(\text{H}_2\text{O}^{16})$  изучалось в ряде работ с применением ректификационных колонн<sup>170, 172, 175—177</sup>, методом рэлеевской дистилляции<sup>26, 164, 165</sup> и путем прямого определения состава равновесных фаз<sup>26</sup>. Однако результаты некоторых из этих исследований недостаточно хорошо совпадают. Около 80°, например, для указанного отношения были найдены значения: 0,9936<sup>176</sup>; 0,9951<sup>165</sup>; 0,9954<sup>26</sup>; 0,996<sup>172</sup>. Наиболее подробные и, по-видимому, наиболее точные данные получены в работе<sup>26</sup>. Используя воду, обогащенную до 1,1—1,4 мол. % H<sub>2</sub>O<sup>18</sup>, эти авторы, наряду с рэлеевской дистилляцией, проводили разгонку на приборе эффективностью в одну теоретическую тарелку, и определяли состав равновесных фаз. Оба пути дали хорошо совпадающие результаты. Они выражаются следующей линейной зависимостью:

$$P(\text{H}_2\text{O}^{18})/P(\text{H}_2\text{O}^{16}) = 0,00781 - 3,4492/T, \quad (51)$$

которой удовлетворительно отвечают и данные<sup>165</sup>. В изученной области (10—100°) у тяжелоокислородной воды, равно, как и у тяжелова-

дородной, давление пара ниже, чем у их обычного аналога, и соответствующее относительное различие уменьшается с ростом температуры, причем, как и следовало ожидать, для  $\text{H}_2\text{O}^{18}$  изотопный эффект значительно меньше, чем для  $\text{D}_2\text{O}$  (табл. 25). Берчи<sup>178</sup> нашел, что величина  $[1 - P(\text{D}_2\text{O}^{18})/P(\text{D}_2\text{O}^{16})]$  примерно на 20% меньше величины  $[1 - P(\text{H}_2\text{O}^{18})/P(\text{H}_2\text{O}^{16})]$  \*.

ТАБЛИЦА 27

Константы уравнений (58) (Н — обычная кислота, D — ее аналог, содержащий 99% D — в карбоксиле)

Кислота	A	-B	-C	Интервал t, °C
Уксусная-Н	15,5817	2480,4	2,4528	20÷118
Уксусная-D	16,9093	2542,0	2,9016	
Масляная-Н	12,0505	2828,0	1,0168	50÷115
Масляная-D	12,0505	2821,8	1,0154	
Изомасляная-Н	8,8195	2532,7	0,0068	50÷90
Изомасляная-D	9,9223	2615,0	0,3379	
Изовалериановая-Н	11,6256	2972,1	0,7826	50÷110
Изовалериановая-D	12,1938	2982,6	0,8621	

В работе<sup>170</sup> при помощи ректификационной колонны было приближенно определено отношение  $P(\text{H}_2\text{O}^{17})/P(\text{H}_2\text{O}^{16})$ . Эта величина составляет 0,9969 при 58° и 0,9974 при 67°. При тех же температурах отношение  $P(\text{H}_2\text{O}^{18})/P(\text{H}_2\text{O}^{16})$  равно 0,9939 и 0,9945, соответственно. Отсюда, если учесть величину ошибки данных работы<sup>170</sup>, равную 0,0002, то получается, что правило средней геометрической величины относительно массы молекулы<sup>97</sup> для давлений пара  $\text{H}_2\text{O}^{18}$ ,  $\text{H}_2\text{O}^{17}$  и  $\text{H}_2\text{O}^{16}$  приближенно соблюдается.

Прайс<sup>179</sup> изучил давление пара НТО. Из стандартного образца тритированной воды были приготовлены растворы в  $\text{H}_2\text{O}$  активностью 5—25 мк/мл, и измерялась активность их насыщенного пара для ряда температур между 25 и 75°. Установлено, что при заданной температуре отношение активностей равновесных фаз является постоянной величиной, из чего следует приложимость к данному случаю закона Генри. Имея в виду, что растворы НТО были сильно разбавленными, и применяя законы Рауля и Дальтона, легко показать, что отношение активности пара к активности жидкости приближенно равно отношению  $P(\text{НТО})/P(\text{H}_2\text{O})$ . Определенные таким путем и графически усредненные значения этой величины приведены в табл. 27. Хотя отношения  $M(\text{НТО})/M(\text{H}_2\text{O})$  и  $M(\text{D}_2\text{O})/M(\text{H}_2\text{O})$ , где  $M$  — молекулярный вес, очень близки друг к другу, отношение  $P(\text{НТО})/P(\text{H}_2\text{O})$  в области 25—40° примерно на 9% меньше отношения  $P(\text{D}_2\text{O})/P(\text{H}_2\text{O})$ , т. е. для НТО изотопный эффект больше, чем для  $\text{D}_2\text{O}$ .

Наиболее точным значением температуры кипения  $\text{D}_2\text{O}$ , по-видимому, является величина, полученная Стокландом<sup>180</sup>:  $101,431 \pm 0,003^\circ$ . Данные<sup>159</sup> и <sup>165</sup> отличаются от этого значения только на 0,01 и 0,03° соответственно. В работе<sup>181</sup> установлено, что повышение температуры кипения растворов  $\text{D}_2\text{O}$  в  $\text{H}_2\text{O}$ , относительно чистой  $\text{H}_2\text{O}$ , пропорционально молярной доле тяжелой воды.

Теплота парообразования  $\text{D}_2\text{O}$  измерялась в работах<sup>81, 165, 166, 182, 183</sup>, а сводка большей части результатов приведена в<sup>162</sup>. С точностью

\* О коэффициентах разделения  $\text{H}_2\text{O}^{16}/\text{H}_2\text{O}^{18}$  и  $\text{D}_2\text{O}^{16}/\text{D}_2\text{O}^{18}$  см. P. Baertschi, M. Thürkau, Helv. Chim. Acta, 43, 80 (1960).

$\pm 20$  кал/моль  $\Delta H_{\text{пар}}(\text{D}_2\text{O})$  при  $3,82^\circ$  составляет 11109, а при  $25^\circ$  10846 кал/моль, т. е. соответственно на 407 и 331 кал/моль больше, чем  $\Delta H_{\text{пар}}(\text{H}_2\text{O})$ . С ростом температуры изотопная разность теплот парообразования плавно уменьшается, и при 100, 160 и  $220^\circ$  она соответственно равна 208, 143 и 105 кал/моль. Голик, Равикович и Барановский<sup>184</sup> приводят данные о теплоте парообразования растворов  $\text{D}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , из которых следует, что эти растворы отклоняются от идеального поведения.

Температура плавления  $\text{D}_2\text{O}$  определялась в работах<sup>159, 180, 185–189</sup>, причем в<sup>185–187, 189</sup> получена одна и та же величина:  $3,82^\circ$ . Давление, соответствующее тройной точке, равно 5,06 мм рт. ст. Производная  $dT/dP$ , выражающая зависимость температуры плавления от давления, для  $\text{D}_2\text{O}$  составляет примерно 0,93 от соответствующего значения для  $\text{H}_2\text{O}$ <sup>185, 187, 190</sup>. Для температуры замерзания растворов  $\text{D}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{O}$  Ламер и Бекер<sup>191, 192</sup> дают формулу:

$$t_3(^{\circ}\text{C}) = 39,42 \cdot \Delta \rho_{25}^{25} - 38,8 (\Delta \rho_{25}^{25})^2 \quad (52)$$

где  $\Delta \rho_{25}^{25} = \rho_{25}^{25} - 1$ , а  $\rho_{25}^{25}$  — плотность раствора при  $25^\circ$  относительно  $\text{H}_2\text{O}$  при той же температуре.

Согласно<sup>179</sup>, в интервале  $25–75^\circ$  средняя величина  $\Delta H_{\text{пар}}(\text{НТО})$  воды, в которой атом водорода замещен тритием — равна  $10900 \pm \pm 100$  кал/моль, тогда как соответствующие значения  $\Delta H_{\text{пар}}(\text{D}_2\text{O})$  и  $\Delta H_{\text{пар}}(\text{H}_2\text{O})$  с той же точностью составляют 10600 и 10300 кал/моль соответственно.

Либби и Корног<sup>193</sup> из своих данных по давлению пара растворов НТО в  $\text{H}_2\text{O}$  (численные значения которых в статье не приводятся) пришли к заключению, что нормальная температура кипения чистой НТО ниже таковой для  $\text{H}_2\text{O}$ . Однако, если учесть, что (как показано в<sup>179</sup>) около  $70^\circ$  давление пара НТО на 10% ниже, чем у  $\text{H}_2\text{O}$ , и теплота парообразования НТО на 600 кал/моль больше, чем у  $\text{H}_2\text{O}$ , а также принять во внимание изотопный эффект в давлении пара  $\text{D}_2\text{O}$  и его температурную зависимость, то указанное заключение авторов работы<sup>193</sup>, по-видимому, следует считать ошибочным.

По давлению пара в<sup>26</sup> вычислено, что  $\text{H}_2\text{O}^{18}$ , по сравнению с  $\text{H}_2\text{O}^{16}$ , имеет на  $0,09^\circ$  более высокую температуру кипения и на 16 кал/моль большую величину средней теплоты парообразования в интервале  $15–100^\circ$ ; близкие к этим данные получены и в<sup>164, 165</sup>. По результатам разделения  $\text{H}_2\text{O}^{18}$  и  $\text{H}_2\text{O}^{16}$  при частичной кристаллизации воды было найдено<sup>194</sup>, что температура плавления первой равна  $0,05 \pm 0,008^\circ$ .

Жигер<sup>183</sup> проводил калориметрические измерения теплоты парообразования систем тяжелая вода — перекись дейтерия и обычная вода — перекись водорода в широкой области концентраций. Путем экстраполяции кривых к 100% перекисей было найдено, что теплота парообразования  $\text{D}_2\text{O}_2$  при  $25^\circ$  ( $12510 \pm 50$  кал/моль) на 170 кал/моль больше соответствующей величины для  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Судя по данным<sup>195</sup>, несколько своеобразен изотопный эффект в давлении пара цианистого дейтерия. В этой работе были предложены следующие уравнения ( $P$  в мм рт. ст.):

$$\begin{aligned} \lg P(\text{HCN}_{\text{жидк.}}) &= 7,795 - 1467/T; \\ \lg P(\text{HCN}_{\text{тврд.}}) &= 9,372 - 1877/T. \end{aligned} \quad (53)$$

$$\begin{aligned} \lg P(\text{DCN}_{\text{жидк.}}) &= 7,695 - 1440/T - 175/T^2; \\ \lg P(\text{DCN}_{\text{тврд.}}) &= 9,476 - 1907/T. \end{aligned} \quad (54)$$

Из (53, 54) получается, что отношение  $P_{\text{D}}/P_{\text{H}}$  для твердого состояния растет от 0,93 при  $225^\circ \text{K}$  до 0,97 при  $258^\circ \text{K}$ , а для жидкого состояния

оно, наоборот, уменьшается от 1,01 при 261° К до 0,93 при 298° К. Следовательно, это отношение имеет максимум около точки плавления, которая, по данным<sup>195</sup>, для HCN равна приблизительно 259° К, а для DCN 261° К.

6. *Изотопные соединения, сильно ассоциированные как в жидкой, так и в газовой фазе* (фтористый водород, карбоновые кислоты). Из изложенного выше ясно, что для жидкостей, при испарении которых ассоциаты полностью или почти полностью распадаются (вода, спирты, аммиак и т. п.) \*, замещение дейтерием водорода, образующего водородную связь, вызывает понижение давления пара. Наряду с этим, в нескольких работах было показано, что при сохранении ассоциации в газовой фазе наблюдается обратный изотопный эффект. Еще в 1934 г. Клауссен и Гильдебранд<sup>196</sup> нашли, что давление пара жидких изотопных фтороводородов в интервале 5—760 мм рт. ст. описывается следующими уравнениями:

$$\lg P_{\text{мм}} (\text{HF}) = 7,3739 - 1316,79/T \quad (55)$$

$$\lg P_{\text{мм}} (\text{DF}) = 7,2026 - 1261,16/T$$

Из (55) следует, что отношение  $P(\text{DF})/P(\text{HF})$  больше единицы и плавно уменьшается от 1,150 при 240° до 1,040 при 290° К, а температуры кипения составляют 293,07° для HF и 291,81° К для DF.

Льюис и Шутц<sup>197</sup>, впервые изучившие давление пара дейтероуксусной кислоты  $\text{CH}_3\text{COOD}$ , нашли, что при 50° оно на 7,5%, а при 90° на 3% больше давления пара  $\text{CH}_3\text{COOH}$  \*\*. Давление пара  $\text{CD}_3\text{COOH}$  на 2—4% (35—85°)<sup>235</sup> больше, чем у  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Так как соответствующее изотопное замещение на ассоциацию практически не влияет, то наблюдается такой же по знаку изотопный эффект, как при замещении водорода дейтерием в метильной группе метанола или в неассоциированных соединениях при средних температурах. Разность давлений пара  $\text{CD}_3\text{COOD}$  и  $\text{CH}_3\text{COOH}$  должна представлять собой сумму положительных изотопных эффектов, вызванных замещением в метильной и гидроксильной группах. Экспериментально влияние полного замещения водорода дейтерием в уксусной кислоте на ее давление пара было изучено в работах<sup>199-261</sup>. Вильсон<sup>200</sup> свои данные выразил уравнением:

$$\lg P (\text{CD}_3\text{COOD})/P (\text{CH}_3\text{COOH}) = 3,94/T + 0,0106, \quad (56)$$

из которого следует, что величина  $P_{\text{т}}/P_{\text{л}}$  плавно уменьшается от 1,06 при 20° до 1,05 при 100°. По данным<sup>201</sup>, изотопный эффект значительно ниже, однако Поттер и Риттер<sup>199</sup> в пределах ошибки измерений подтвердили результаты<sup>200</sup>. В работе<sup>199</sup> приведены следующие уравнения для давления пара обеих изотопных кислот:

$$\lg P_{\text{мм}} (\text{CH}_3\text{COOH}) = 7,4275 - 1558,03/(T - 48,37); \quad (57)$$

$$\lg P_{\text{мм}} (\text{CD}_3\text{COOD}) = 7,4397 - 1556,17/(T - 48,34).$$

Наиболее точной величиной температуры плавления  $\text{CD}_3\text{COOD}$ , по-видимому, является значение, приводимое в<sup>199</sup>: 15,92°, т. е. на 0,68° ниже температуры плавления  $\text{CH}_3\text{COOH}$ .

\* В парах спиртов, например, ассоциировано только несколько процентов молекул<sup>152</sup>.

\*\* В работе<sup>197</sup> не было обнаружено обмена между водородом карбоксильной и метильной групп в  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Позднее было показано, что такой обмен возможен<sup>198, 199</sup>. Однако, как следует из<sup>199</sup>, он идет очень медленно даже при 100°.

Рабинович, Соколов и Артюхин<sup>151</sup> изучили как влияет на давление пара замещение водорода дейтерием в карбоксильной группе уксусной, масляной, изомасляной и изовалериановой кислот. В исследованных интервалах температур (рис. 11) для всех четырех кислот наблюдался положительный изотопный эффект,  $P_D/P_H$ . При этом в случаях уксусной и масляной кислот была замечена интересная особенность — кривые зависимости отношения  $P_D/P_H$  от температуры имеют максимумы. Так как для двух других

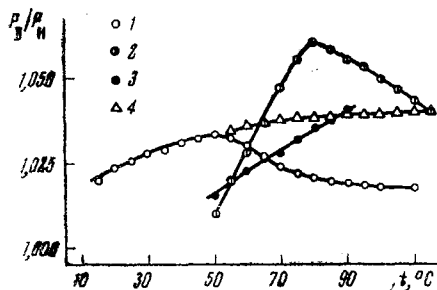


Рис. 11. Влияние замещения водорода дейтерием в карбоксильной группе на давление пара. 1 — уксусные кислоты, 2 — масляные кислоты, 3 — изомасляные кислоты, 4 — изовалериановые кислоты.

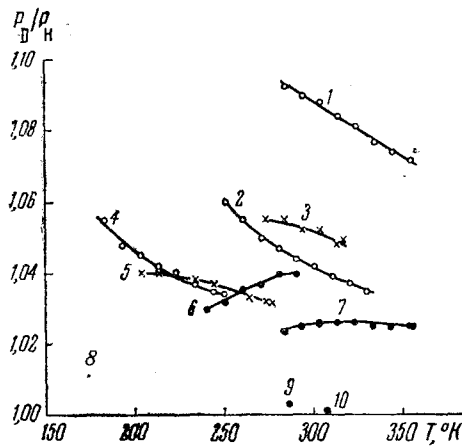


Рис. 12. Положительный изотопный эффект в давлении пара неассоциированных веществ (отсутствие водородной связи)

1 —  $C_6D_{12}/C_6H_{12}$ ; 2 —  $B_2D_6/B_2H_6$ ; 3 —  $CD_3I/CH_3I$ ; 4 —  $CD_2Cl/CH_2Cl$ ; 5 —  $CD_2Br/CH_2Br$ ; 6 —  $CD_3C \equiv CCl/CH_3C \equiv CCl$ ; 7 —  $C_6D_6/C_6H_6$ ; 8 —  $B^{11}F_3/B^{10}F_3$ ; 9 —  $B^{11}Cl_3/B^{10}Cl_3$ ; 10 —  $C^{13}Cl_4/C^{12}Cl_4$ .

кислот в изученных интервалах температур с повышением температуры величина  $P_D/P_H$  растет, то можно предположить, что при более высоких температурах и в этих случаях будет наблюдаться максимум

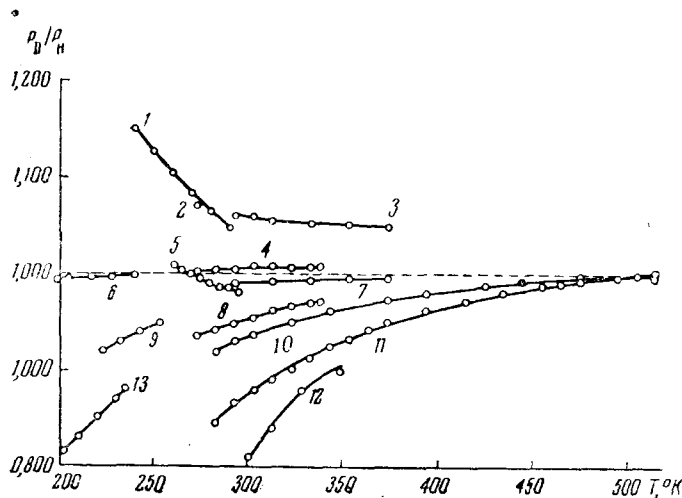


Рис. 13. Изотопный эффект в давлении пара веществ, ассоциированных посредством водородной связи

1 —  $DF/HF$ ; 2 —  $DNO_3/HNO_3$ ; 3 —  $CD_3COOD/CH_3COOH$ ; 4 —  $CD_3OH/CH_3OH$ ; 5 —  $DCN/HCN$ ; 6 —  $N^{15}H_3/N^{14}H_3$ ; 7 —  $H_2O^{18}/H_2O^{16}$ ; 8 —  $CH_3OD/CH_3OH$ ; 9 —  $ND_2CH_3/NH_2CH_3$ ; 10 —  $HDO/H_2O$ ; 11 —  $D_2O/H_2O$ ; 12 —  $HTO/H_2O$ ; 13 —  $ND_3/NH_3$ .

отношения давлений пара. Численные значения давлений пара изученных кислот выражены уравнениями типа:

$$\lg P_{\text{м.к.}} = A + B/T + C \lg T, \quad (58)$$

константы которых приведены в табл. 27. Величина изотопного эффекта, по нашим данным, составляет несколько процентов, в частности для  $\text{CH}_3\text{COOD}$  он примерно в два раза меньше, чем было найдено раньше<sup>197</sup>.

Интересно, что, как показали Даубер и Уатт<sup>202</sup>, давление пара дейтероазотной кислоты,  $\text{DNO}_3$  (84,37%  $\text{N}_2\text{O}_5$  в  $\text{D}_2\text{O}$ ) при  $0^\circ$  на 7% выше, чем у  $\text{HNO}_3$ . Так как этот эффект по знаку противоположен изотопному эффекту для  $\text{D}_2\text{O}$ ,  $\text{ND}_3$  и  $\text{CH}_3\text{OD}$ , но одинаков с эффектом для  $\text{CH}_3\text{COOD}$ , то данные<sup>202</sup>, возможно, означают, что около  $0^\circ$  азотная кислота в значительной степени ассоциирована и в газовой фазе.

На рис. 12 сопоставлены экспериментальные данные о положительном изотопном эффекте в давлении пара неассоциированных веществ, а рис. 13 иллюстрирует влияние замещения водорода дейтерием на давление пара в различных случаях ассоциации посредством водородной связи.

## В. РАСЧЕТЫ И ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ИЗОТОПНОГО ЭФФЕКТА В ДАВЛЕНИИ ПАРА

### 1. Введение

С точки зрения классической механики, силы взаимодействия изотопных атомов или молекул одинаковы. Поэтому в приближении классической статистики получается<sup>203</sup>, что химические потенциалы изотопных веществ должны различаться только постоянной величиной, умноженной на температуру:

$$\mu_t - \mu_l = -\frac{3}{2} kT \ln \frac{M_t}{M_l}, \quad (59)$$

где  $\mu$  — химический потенциал, отнесенный к одной частице,  $M$  — ее масса, индексы  $t$  и  $l$  — тяжелая и легкая изотопные разновидности,  $k$  — постоянная Больцмана. При равновесии фаз имеем:

$$\mu_t^c(P_t, T_t) = \mu_t^g(P_t, T_t); \quad (60)$$

$$\mu_l^c(P_l, T_l) = \mu_l^g(P_l, T_l), \quad (61)$$

где индексы  $c$  и  $g$  — конденсированная и газовая фазы. Наряду с этим, если пар подчиняется законам идеальных газов, то справедливо:

$$\mu_t^g(P_t, T_t) = \mu_t^{g,0}(T_t) + kT \ln P_t; \quad (62)$$

$$\mu_l^g(P_l, T_l) = \mu_l^{g,0}(T_l) + kT \ln P_l, \quad (63)$$

где  $\mu^{g,0}$  — слагаемое величины  $\mu^g$ , зависящее только от  $T$ . Учитывая незначительную зависимость химического потенциала конденсированной фазы от давления и подставляя (62,63) и (60,61), для  $T_t = T_l = T$  получим:

$$\ln \frac{P_t}{P_l} = \frac{(\mu_t^c - \mu_l^c) - (\mu_t^{g,0} - \mu_l^{g,0})}{kT} \quad (64)$$

Так как разность (59) для всех фаз данного вещества одинакова и, кроме того, в газовой фазе эта разность представляет собой различие величин  $\mu_t^{g,0}$  и  $\mu_l^{g,0}$ , то из (64) следует, что  $P_t = P_l$ . Таким образом, в приближении классической статистической механики изотопные вещества имеют одинаковое давление пара. Несоответствие этого вывода с опытными данными является результатом квантово-механических эффектов. Квантовая статистика приводит к изотопному различию давления пара даже при условии равенства межмолекулярных сил у изотопных веществ. Это различие не может быть вычислено в общем случае для любых веществ, но для простейших случаев имеются приближенные решения. Так, в случае одноатомного

вещества, по Ландау и Лившицу<sup>203</sup>, с точностью до членов порядка  $\hbar^2$  получается:

$$\mu^c = \mu_{\text{классич.}}^c + \frac{\hbar^2}{24MkT} \bar{F}^2, \quad (65)$$

где  $\hbar$  — постоянная планка, а  $\bar{F}^2$  —

$$\bar{F}^2 = \overline{\left(\frac{\partial U}{\partial x}\right)^2} + \overline{\left(\frac{\partial U}{\partial y}\right)^2} + \overline{\left(\frac{\partial U}{\partial z}\right)^2}, \quad (66)$$

— средний квадрат силы, действующей в конденсированной фазе на один атом со стороны остальных атомов ( $U$  — потенциальная энергия,  $x, y, z$  — координаты). Для газа химический потенциал сохраняет свое классическое значение, так как взаимодействием частиц в этом случае можно пренебречь. Поэтому, подставив в (64) уравнение (65), получим:

$$\ln \frac{P_T}{P_L} = \frac{\hbar^2 \bar{F}^2}{24(kT)^2} \cdot \left( \frac{1}{M_T} - \frac{1}{M_L} \right) \quad (67)$$

или, в случаях малой разности давлений ( $\Delta P/P \ll 1$ ):

$$\Delta P_{\text{изотоп.}} = P_T - P_L = P_{\text{классич.}} \cdot \frac{\hbar^2 \bar{F}^2}{24(kT)^2} \cdot \left( \frac{1}{M_T} - \frac{1}{M_L} \right), \quad (68)$$

где  $P_{\text{классич.}}$  — общее классическое значение  $P_T$  и  $P_L$ . Для расчета величины  $\Delta P_{\text{изотоп.}}$  по (68) необходимо знать зависимость  $\bar{F}^2$  от температуры. Однако качественно эта формула объясняет меньшее давление пара более тяжелого изотопа в описанных выше случаях одноатомных веществ.

Приближенную формулу для изотопной разности давлений пара одноатомных твердых веществ, которая может быть использована для конкретных расчетов, предложили Лифшиц и Степанова<sup>204</sup>. Они исходили из соотношения (64) и применили квантовые выражения термодинамических функций, вытекающие из дебаевской теории твердого тела. Так, если ввести  $\mu_T - \mu_L = \phi$ , то вместо (64) получается:

$$\ln \frac{P_T}{P_L} = \frac{\phi^c - \phi^{g,0}}{kT}. \quad (69)$$

Величина  $\phi$  выражается классическим соотношением (59), ввиду чего при малой изотопной разности масс ( $\frac{\Delta M}{M} \ll 1$ ) имеем:

$$\phi^{g,0} = -\frac{3}{2} kT \frac{\Delta M}{M}. \quad (70)$$

Свободная энергия твердого тела, атомы которого совершают малые колебания относительно положения равновесия, выражается соотношением:

$$F = NU_0 + \sum_a \left[ \frac{\hbar \nu_a}{2} + kT \ln(1 - e^{-\hbar \nu_a / kT}) \right], \quad (71)$$

где  $NU_0$  — энергия взаимодействия всех атомов тела в положении равновесия,  $\nu_a$  — собственные частоты их колебаний. Отсюда, если принять, что величины  $U_0$  для изотопов одинаковы, то изотопная разность свободной энергии в твердой фазе будет:

$$\Delta F = \Delta \sum_a \left[ \frac{\hbar \nu_a}{2} + kT \ln(1 - e^{-\hbar \nu_a / kT}) \right] = -\frac{\Delta M}{2M} U, \quad (72)$$

где

$$U = \sum_a h\nu_a \left[ \frac{1}{2} + \frac{1}{e^{h\nu_a/kT} - 1} \right], \quad (73)$$

а

$$-\frac{\Delta M}{2M} \approx \ln \left( \frac{M_T}{M_A} \right)^{-1/2} = \ln \frac{\nu_{a, T}}{\nu_{a, A}} \approx \frac{\Delta \nu_a}{\nu_a}. \quad (74)$$

Обратная пропорциональность величин  $\nu_a$  и  $M^{1/2}$  обусловлена тем, что мы исходим из гармоничности колебаний атомов в решетке. В дебаевском приближении энергии  $U$  выражается формулой:

$$U = 3NkT \left[ \frac{3}{8} \cdot \frac{\theta}{T} + U_D \left( \frac{\theta}{T} \right) \right], \quad (75)$$

где  $\theta = \frac{h\nu_D}{k}$  — характеристическая температура,  $\nu_D$  — дебаевская (максимальная) частота колебаний атомов, а  $U_D \left( \frac{\theta}{T} \right)$  — функция Дебая:

$$U_D(Z) = \frac{3}{Z^3} \int_0^Z \frac{t^3}{e^t - 1} dt. \quad (76)$$

Согласно (72) и (75), имеем:

$$\varphi^c = \left( \frac{\partial \Delta F}{\partial N} \right)_{p, v} = - \frac{3}{2} \frac{\Delta M}{M} kT \left[ \frac{3}{8} \cdot \frac{\theta}{T} + U_D \left( \frac{\theta}{T} \right) \right]. \quad (77)$$

Отсюда, используя (70), находим:

$$\varphi^c - \varphi^{g, 0} = - \frac{\Delta M}{M} kT \varphi \left( \frac{\theta}{T} \right), \quad (78)$$

где

$$\varphi(Z) = \frac{3}{8} - 1 + U_D(Z) \quad (79)$$

Подставив (78) в (69), для случаев малой изотопной разности давлений пара получим:

$$\frac{\Delta P}{P} = - \frac{3}{2} \frac{\Delta M}{M} \varphi \left( \frac{\theta}{T} \right). \quad (80)$$

Интересно, что в описанных выше случаях одноатомных веществ формула (80) дает качественно правильный результат и для равновесия жидкость — газ.

## 2. Расчеты изотопного эффекта в давлении пара для тройной точки по методу Линдемана

а. *Случай одноатомного вещества.* Другим путем к соотношению, принципиально аналогичному (80), пришел Линдеман <sup>205</sup> еще в 1919 г., рассмотрев различие давлений пара изотопов свинца. Кеезом и Хаантис <sup>57</sup> применили метод Линдемана к изотопам неона, а Клузиус и Майер <sup>17</sup> к аргону. Авторы этих работ тоже применяют дебаевское приближение теории твердого тела, но исходят не из соотношений (60—64), а из уравнения Клузиуса — Клапейрона. Применяется приближенная форма этого уравнения, в которой опущен объем конденсированной фазы, причем теплота паробразования ( $\Delta H_{\text{пар}}$ ) выражается, по формуле Кирхгофа, через значение этой величины при абсолютном нуле ( $\Delta H_{0, \text{пар}}$ ) и теплоемкости пара ( $C_g$ ) и твердого тела



( $C_s$ ). После интегрирования соответствующих выражений для изотопных веществ получается:

$$\ln \frac{P_T}{P_L} = - \frac{(\Delta H_{0,T} - \Delta H_{0,L})_{\text{пар}}}{RT} - \frac{1}{R_0} \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T (C_{s,T} - C_{s,L}) dT + \\ + (i_T - i_L) + (a_T - a_L), \quad (81)$$

где  $i$  — константа давления пара,  $a$  — поправка на отклонение пара от идеального поведения.

Далее, изотопная разность теплот парообразования представляется в виде:

$$(\Delta H_{0,T} - \Delta H_{0,L})_{\text{пар}} = -(U_{0,T} - U_{0,L}) - (E_{0,T} - E_{0,L}),$$

где  $U_0$  — потенциальная энергия взаимодействия атомов при  $T = 0$ , а  $E_0$  — нулевая энергия (кинетическая) атомных колебаний, и вводится предположение, что  $U_{0,T} = U_{0,L}$ . Нулевая энергия выражается, по Дебаю, через характеристическую температуру:  $E_0 = \frac{9}{8} R\theta$ , слагаемое  $(i_T - i_L)$  в (81) заменяется на  $3/2 (\ln M_T/M_L)$ , а разностью  $(a_T - a_L)$  пренебрегают. Кроме того, в (81) входит теплоемкость при постоянном давлении  $C_p$ . Как известно, она связана с теплоемкостью при постоянном объеме  $C_v$  формулой

$$C_p = C_v + \frac{d^2 T v}{\beta_{\text{из}}}, \quad (82)$$

где  $v$  — атомный объем,  $\alpha$  — коэффициент термического расширения (объемный), а  $\beta_{\text{из}}$  — изотермическая сжимаемость. Исходя из предположения о равенстве ван-дер-ваальсовых сил у изотопных веществ, принимается, что такие вещества имеют одинаковые значения  $v$ , а также  $\beta_{\text{из}}$ , и очень близкие величины  $\alpha$ . При этих условиях можно пренебречь изотопным различием второго слагаемого в правой части (82), вследствие чего получается, что

$$C_{p,T} - C_{p,L} = C_{v,T} - C_{v,L}. \quad (83)$$

Ввиду этого, можно ввести в (81) функцию Дебая, посредством которой выражается свободная энергия:

$$\int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T C_s dT = - \frac{F_D}{T}. \quad (84)$$

В результате окончательно имеем:

$$\ln \frac{P_T}{P_L} = \frac{9}{8T} (\theta_T - \theta_L) + \frac{1}{RT} (F_{D,T} - F_{D,L}) + \frac{3}{2} \ln \frac{M_T}{M_L}. \quad (85)$$

Величина  $F_D/T$  при заданном значении  $\theta/T$  находится по таблицам функций Дебая<sup>206</sup>. Так как принято, что характеристические температуры обратно пропорциональны соответствующим величинам  $M^{1/2}$ , то для расчета отношения  $P_T/P_L$  по (85) достаточно значения  $\theta$  для одной из изотопных разновидностей. Легко показать, что формулы (80) и (85) различаются только наличием в последней дополнительного слагаемого  $9/8T (\theta_T - \theta_L)$ , выражающего изотопную разность нулевых энергий атомных колебаний.

В табл. 3 сопоставлены экспериментальные данные Кеезома и Хаантиса<sup>57</sup> об изотопном эффекте в давлении пара твердого неона с вели-

чинами, которые они рассчитали по (85), исходя из значения  $\theta_n = 63,0^\circ$ , найденного Клузиусом<sup>207</sup>. По опытным данным, между 20 и  $24^\circ \text{K}$  давление пара  $\text{Ne}^{22}$  на 7,5—5,5% меньше, чем у  $\text{Ne}^{20}$ , а по расчету, соответствующее различие составляет 6,5—4,5%. Таким образом, несмотря на ряд приближений, введенных в расчет, в этом случае совпадение его результатов с экспериментом является удовлетворительным.

Для изотопов аргона  $A^{40}$  и  $A^{36}$  Клузиус и Майер<sup>17</sup> по уравнению (85) нашли, что значение  $P_{40}/P_{36}$  при тройной точке находится между 0,9916 и 0,9950, тогда как по экспериментальным данным тех же исследователей величина этого отношения составляет 0,993—0,995.

Однако для ксенона расчет дает уже неверный результат. Как упоминалось выше, в работе<sup>57</sup> найдено, что у двух изотопных смесей ксенона, различающихся по атомному весу на 3 массовых единицы, давление пара при тройной точке ( $161,4^\circ \text{K}$ ) одинаково с точностью 0,02 мм рт. ст., тогда как по расчету оно должно различаться на несколько десятых миллиметра\*.

6. *Расчеты для изотопов водорода.* Имея в виду получить грубое приближение, Юри, Брикведд и Мерфи<sup>3</sup> воспользовались дебаевской теорией теплоемкости для вычисления изотопного эффекта в давлении пара водорода. В этом расчете рассматривается равновесие твердое тело — пар при температуре тройной точки обычного водорода ( $13,95^\circ \text{K}$ ), причем вводятся следующие допущения:

1. Молекулы водорода в кристалле обладают свободным вращением; энергия этого вращения и энергия атомных колебаний в процессе парообразования не изменяется, а потому не учитывается.

2. В уравнении для изобарного потенциала пара ( $Z_g$ ):

$$Z_g = U_g + PV_g - TS_g \quad (86)$$

внутренняя энергия ( $U_g$ ) и энтропия ( $S_g$ ) выражаются соответствующими уравнениями для идеального одноатомного газа.

3. Свободная энергия изотопных веществ в реальном твердом состоянии рассчитывается на основе теории Дебая. Для изобарного потенциала ( $Z_s$ ) принимается выражение:

$$Z_s = E_0 + T(F_D/T) + PV_s, \quad (87)$$

где, как и выше,  $E_0$  — нулевая энергия, а  $F_D/T$  — функция Дебая для свободной энергии. Далее, поскольку рассматривается равновесие фаз, то приравниваются друг другу правые части уравнений (86) и (87). При этом слагаемое  $PV_s$  опускается, так как оно мало сравнительно с величиной  $PV_g$ , а последняя заменяется на  $RT$ . В результате для давления пара получается:

$$\ln P = \frac{96}{8T} + \frac{F_D}{RT} + \frac{3}{2} \ln M + \frac{5}{2} \ln T - \frac{\Delta H'_0}{RT} + \text{const.} \quad (88)$$

$\Delta H'_0$  — здесь представляет собой относящуюся к  $T=0$  теплоту парообразования, когда не учитываются энергия поступательного движения молекул в паре и нулевая энергия их колебаний в твердом теле. При этих условиях теплота парообразования характеризует энергию вандер-ваальсового взаимодействия, которая для изотопных веществ считается одинаковой. Константа в (88) не зависит от массы молекулы. Ввиду этого, из (88) следует, что при допущенных в<sup>3</sup> приближениях для изотопов водорода при температуре тройной точки может быть

\* Расчет для изотопов Ne, Ar, Kr и Xe см. G. Casanova, R. Fieschi, N. Terri, Nuovo Cimento, 18, 837 (1960).

применено уравнение (85). Расчет по (85) для HD и H<sub>2</sub> при 13,95° К, исходя из величины  $\theta_{\text{л}} = 91^\circ$ <sup>83</sup>, приводит к результату, что  $P_{\text{т}}/P_{\text{л}} = 0,45$ . Соответствующее экспериментальное значение<sup>74, 75</sup> составляет  $\sim 0,30$ .

В работе<sup>62</sup> в изложенный выше расчет внесены некоторые уточнения. Однако они ничего принципиального в нем не меняют, и расчет по-прежнему имеет характер весьма грубого приближения. Так, вычисленное в<sup>62</sup> значение  $P_{\text{т}}/P_{\text{л}}$  для D<sub>2</sub> и H<sub>2</sub> при 13,95° К равно 0,30, тогда как соответствующая экспериментальная величина составляет  $\sim 0,09$  \*.

в. *Расчеты для некоторых сложных веществ.* Изложенные принципы вычисления изотопного эффекта в давлении пара при тройной точке в качестве приближения были также применены для нескольких сложных веществ. При этом учитывалось, что, кроме слагаемых колебательного движения, в расчет должны войти различные вращательные слагаемые. В связи с этим Джонс<sup>91</sup> при вычислении отношения  $P_{\text{т}}/P_{\text{л}}$  для C<sup>13</sup>O<sup>16</sup>—C<sup>12</sup>O<sup>16</sup>; C<sup>12</sup>O<sup>16</sup>—C<sup>12</sup>O<sup>18</sup> и C<sup>13</sup>N<sub>4</sub>—C<sup>12</sup>N<sub>4</sub> ввел следующие дополнительные допущения: 1) теплоемкость есть сумма дебаевского и эйнштейновского соответствующих слагаемых; 2) частоты вращения, а следовательно и эйнштейновская характеристическая температура, обратно пропорциональны квадратному корню из момента инерции молекулы. На этом основании в работе<sup>91</sup> получено следующее расчетное уравнение:

$$\ln \frac{P_{\text{т}}}{P_{\text{л}}} = - \frac{E_{\text{г,т}} - E_{\text{г,л}}}{RT} + \frac{1}{T^2} \left[ \frac{3}{40} \theta_{\text{D,л}}^2 \left( \frac{M_{\text{л}}}{M_{\text{т}}} - 1 \right) + \sum \frac{n_{\text{E}}}{24} \theta_{\text{E,л}}^2 \left( \frac{I_{\text{л}}}{I_{\text{т}}} - 1 \right) \right] \quad (89)$$

где  $E_{\text{г}}$  — энергия взаимного притяжения молекул,  $\theta_{\text{D}}$  — характеристическая температура Дебая,  $n_{\text{E}}$  — число возможных степеней вращения или крутильных колебаний,  $\theta_{\text{E}}$  — соответствующие характеристические температуры Эйнштейна,  $M$  и  $I$  — массы и моменты инерции молекул, индексы «т» и «л» — тяжелое и легкое изотопные вещества. Хотя изотопная разность в ван-дер-ваальсовой энергии здесь отражена, но, ввиду того что нет данных для вычисления ее, в конкретных расчетах соответствующее слагаемое уравнения (89) опускается. Вычисленные абсолютные значения  $(P_{\text{т}} - P_{\text{л}})/P_{\text{л}}$  для C<sup>13</sup>O<sup>16</sup>—C<sup>12</sup>O<sup>16</sup> примерно на 20% меньше соответствующих экспериментальных данных того же автора<sup>91</sup>; для C<sup>12</sup>O<sup>18</sup>—C<sup>12</sup>O<sup>16</sup> рассчитанные значения, наоборот, на 35% больше экспериментальных, а в случае C<sup>13</sup>N<sub>4</sub>—C<sup>12</sup>N<sub>4</sub> вычисленные данные примерно в два раза больше опытных.

Киршенбаум<sup>208</sup> произвел вычисления давления пара N<sub>2</sub><sup>15</sup> и N<sub>2</sub><sup>14</sup> для нескольких возможных моделей твердого азота. Лучшее приближение к экспериментальным данным было получено для модели, при которой молекулы в кристалле совершают крутильные колебания.

Девятых<sup>209</sup> применил принципы метода Линдемана для расчета изотопного эффекта в давлении пара C<sup>13</sup>O<sup>16</sup>, C<sup>12</sup>O<sup>18</sup>, C<sup>13</sup>N<sub>4</sub>, C<sup>12</sup>D<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O<sup>18</sup> и D<sub>2</sub>O<sup>16</sup> при температуре тройной точки; тот же автор, совместно с Шевариным<sup>210</sup>, выполнил такой же расчет для ND<sub>3</sub> и NT<sub>3</sub>. В этих работах исходили из равенства химических потенциалов данной изотопной разновидности в равновесных твердой и газовой фазах, причем потенциалы были выражены через составляющие, обусловленные различными видами движения. После введения характерных для данного метода приближений, а также некоторых других допущений, было получено урав-

\* В<sup>74</sup> показано, что из экспериментальных данных о теплоемкости  $C_v$  для H<sub>2</sub> и D<sub>2</sub> получается  $\theta_{\text{л}} = 105^\circ$  и  $\theta_{\text{т}} = 97^\circ$ . Отсюда следует, что допущение о пропорциональности величин  $\theta$  и  $M^{-1/2}$  для изотопов водорода неверно.

НЕНСИ:

$$\ln \frac{P_T}{P_L} = \frac{3}{2} \ln \frac{M_T}{M_L} + \frac{1}{2} \ln \frac{(ABC)_T}{(ABC)_L} -$$

$$- \frac{h}{2kT} \sum_i (\Delta v_{i,T} - \Delta v_{i,L}) + \frac{9}{8} \frac{\theta_{k,T} - \theta_{k,L}}{T} +$$

$$+ \frac{1}{RT} (F_{k,T} - F_{k,L}) + \frac{9}{8} \frac{\theta_{B,T} - \theta_{B,L}}{T} + \frac{1}{RT} (F_{B,T} - F_{B,L}), \quad (90)$$

где  $A$ ,  $B$  и  $C$  — основные моменты инерции молекулы;  $\Delta v_i$  — изменение  $i$ -частоты при переходе молекулы из паровой фазы в кристаллическую;  $\theta_k$  и  $F_k$  — характеристическая температура и функция для свободной энергии, характеризующие колебания молекул в решетке,  $\theta_B$  и  $F_B$  — то же, характеризующие либрации молекул в решетке.

ТАБЛИЦА 28

Сопоставление вычисленных и экспериментальных значений  $P_T/P_L$  для температуры тройной точки

Изотопные молекулы	Т тройной точки легкой разновидности, °К	—100 (P <sub>T</sub> —P <sub>L</sub> )/P <sub>L</sub>			
		вычисленное	ссылки на литературу	опытное	ссылки на литературу
C <sup>13</sup> H <sub>4</sub> —C <sup>12</sup> H <sub>4</sub>	90,7	0,7	209	0,5	91
C <sup>13</sup> O <sup>16</sup> —C <sup>12</sup> O <sup>16</sup>	68,1	1,2		1,1	107
C <sup>12</sup> O <sup>18</sup> —C <sup>12</sup> O <sup>16</sup>	68,1	1,6		1,1	91
				1,2	93
H <sub>2</sub> O <sup>18</sup> —H <sub>2</sub> O <sup>16</sup>	273,2	1,2	210	1,3	91
C <sup>13</sup> D <sub>4</sub> —C <sup>12</sup> H <sub>4</sub>	90,5	—0,4		1,9	107
N <sup>14</sup> D <sub>3</sub> —N <sup>14</sup> H <sub>3</sub>	195,4	21,1		1,1	26
N <sup>14</sup> T <sub>3</sub> —N <sup>14</sup> H <sub>3</sub>	195,4	25,6		—1,3	121
D <sub>2</sub> O <sup>16</sup> —H <sub>2</sub> O <sup>16</sup>	273,2	15,3	209	24,8	95
				*	
				20,3	162

\* Экспериментальных данных нет. Из соотношения  $P(\text{ND}_3) = [P(\text{NT}_3) \cdot P(\text{NH}_3)]^{1/2}$  следует:  $P(\text{NT}_3)/P(\text{NH}_3) = 0,566$ .

Для суждения о соответствии результатов расчета опыту наиболее характерна, по-видимому, величина  $(P_T - P_L)/P_L$ . В табл. 28 значения этого отношения, следующие из расчетов<sup>209, 210</sup> сопоставлены с экспериментальными величинами. В большинстве случаев соответствующее различие составляет 10—30%. Для тетрадейтерометана, у которого наблюдается положительный изотопный эффект, вычисленное значение  $(P_T - P_L)/P_L$  более чем в три раза меньше экспериментальной величины.

### 3. Расчет на основе вычисления функции распределения по методу Хенкеля

Хорошие результаты дал расчет изотопного эффекта в давлении пара твердого неона, который выполнил Джонс<sup>211</sup>, воспользовавшись методом Хенкеля<sup>212</sup> для расчета функции распределения ( $Q$ ) твердого тела. Этот метод является вариантом эйнштейновской трактовки кристаллической решетки, учитывающим ангармоничность в колебаниях атомов. Хенкель принял, что потенциальная энергия атома относительно другого идентичного атома на расстоянии  $r$  имеет вид:

$$U = \frac{A}{r^n} - \frac{B}{r^6} \quad (91)$$

и выразил функцию распределения  $Q$  как функцию от  $r$ ,  $n$ ,  $A$  и  $B$ . Удачный выбор значений трех последних величин определяет соответствие расчетов экспериментальным данным. Для неона Джонс взял значения:  $n=14$ ;  $A=0,373 \cdot 10^{-119}$  эрг см<sup>14</sup>;  $B=0,90 \cdot 10^{-59}$  эрг. см<sup>6</sup>, которые близки к соответствующим значениям, ранее примененным в работе<sup>213</sup>. Путь расчета функции распределения подробно изложен в работах<sup>211, 212</sup>, и мы его опускаем. Из значения этой функции вычисляется изохорный потенциал ( $F$ ) твердого тела по известной формуле:

$$F = -RT \ln Q. \quad (92)$$

Далее в<sup>211</sup> рассматривается равновесие твердое тело — пар, и изотопная разность изобарных потенциалов твердых фаз приравнивается к такой разности для паров. Затем допускается, что отклонением паров от идеального газа можно пренебречь, а для твердых тел разность изобарных потенциалов может быть заменена разностью изохорных потенциалов. В результате расчет изотопного эффекта в давлении пара проводился по уравнению (93):

$$\ln \frac{P_T}{P_L} = \frac{F_T - F_L}{RT} + \frac{3}{2} \ln \frac{M_T}{M_L}. \quad (93)$$

Как следует из табл. 3, результаты данного расчета для изотопов неона соответствуют экспериментальным данным гораздо лучше, чем значения, вычисленные по методу Линдемана. Однако метод Хенкеля — Джонса приложим только к твердым одноатомным телам и, кроме того, применение его очень ограничено ввиду отсутствия данных о величинах  $n$ ,  $A$  и  $B$ , входящих в выражение потенциала Леннарда — Джонса (91).

#### 4. Метод де-Бура

Интересен также полуэмпирический метод расчета, развитый де-Буром на основе его квантовой теории соответственных состояний<sup>214–216</sup> и примененный тем же автором для предсказания давления пара легкого изотопа гелия. По этой теории, поле двух молекул описывается выражением, которое представляет собой несколько видоизмененный потенциал Леннарда — Джонса<sup>217</sup>.

$$\Phi(r) = 4\epsilon \cdot \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]. \quad (94)$$

Здесь  $r$  — расстояние между центрами молекул,  $\epsilon$  — абсолютное значение энергии взаимодействия в точке минимума потенциальной кривой,  $\sigma$  — межмолекулярное расстояние при  $\Phi = 0$ . Величины  $\epsilon$  и  $\sigma$  используются, чтобы выразить термодинамические переменные в «молекулярных единицах»: температуру — в виде  $\epsilon/k$ , давление —  $\epsilon/\sigma^3$ , молярный объем —  $N\sigma^3$ , где  $N$  — число Авогадро,  $k$  — постоянная Больцмана. Далее вводятся приведенные безразмерные значения температуры, давления и объема, представляющие собой отношения их обычных значений к соответствующим значениям в молекулярных единицах:

$$T^* = T/(\epsilon/k); \quad P^* = P/(\epsilon/\sigma^3); \quad V^* = V/(\sigma^3 N). \quad (95)$$

Для учета квантовых эффектов вводится дополнительная безразмерная величина — приведенная де-Бройлевская длина волны:

$$\lambda^* = \lambda/\sigma = h/(\epsilon M)^{1/2},$$

где  $M$  — масса молекулы. Приведенное уравнение состояния имеет вид:

$$f(P^*, V^*, T^*, \lambda^*) = 0. \quad (96)$$

Принимается, что для веществ с одинаковым законом межмолекулярных сил эта функция универсальна. Однако, так как вид ее неизвестен, то теоретический расчет давления пара по (96) невозможен. Поэтому используется полуэмпирический путь. Строится график зависимости  $P^*$  от  $\lambda^*$  при постоянных  $V^*$  и  $T^*$  для ряда веществ с тем же законом межмолекулярных сил, что у изучаемого вещества, но с известными значениями давления пара. Затем графически находят значение  $P^*$  для изучаемого вещества по известному значению  $\lambda^*$ . Наконец, по  $P^*$  определяется  $P$ . Таким путем, применив график  $P^*-\lambda^*$  для благородных газов, де-Бур вычислил кривую давления пара и температуру кипения  $\text{Ne}^3$  за год до первой работы по ожижению его. Полученные позднее<sup>29</sup> экспериментальные данные о давлении пара в пределах ошибки измерений легли на теоретическую кривую.

При помощи того же метода Хаммель<sup>218</sup> предсказал давление паритрия, однако, в данном случае, оказалось, что различие вычисленных и полученных позднее<sup>72</sup> опытных значений давления достигает 25%. Мослоу<sup>219</sup>, а также Девятых<sup>209</sup> сделали попытку применить метод де-Бура для расчета изотопного эффекта в давлении пара кислорода, азота, метана, окиси углерода и некоторых других веществ, но получили плохие результаты. По-видимому, этот метод удовлетворительно применим только в простейшем случае благородных газов.

Фридман с соавторами<sup>220</sup> отмечает, что метод де-Бура не приложим к изотопам водорода, потому что, из-за несферичности молекул последних, их нельзя сравнивать с инертными газами в отношении термодинамических свойств. Для расчета давления пара HD и HT в<sup>220</sup> был применен еще более частный эмпирический прием, основанный на предположении, что температуры фазовых переходов для всех изотопных разновидностей водорода обратно пропорциональны квадратному корню из массы молекулы. По соответствующим графикам, построенным исходя из экспериментальных данных для  $\text{H}_2$ ,  $\text{D}_2$  и  $\text{T}_2$ , были определены температуры плавления и кипения для HD и HT, а по ним найдены уравнения типа  $\lg P = A + B/T$ . Так как у HT и  $\text{D}_2$  массы молекул одинаковы, то и соответствующие температуры фазовых переходов и давление пара для них получились одинаковыми. Однако, ввиду того что по экспериментальным данным, полученным позднее<sup>82</sup>, при  $\sim 20^\circ\text{K}$  давление пара HT примерно на 45% больше, чем  $\text{D}_2$ , способ расчета, примененный в<sup>220</sup>, по-видимому, несостоятелен.

По Баблюнтцу<sup>221</sup>, различие термодинамических свойств HT и  $\text{D}_2$  обусловлено тем, что при одинаковой общей массе распределение ее между двумя атомами не одинаково. По квантово-механическому расчету, энергия основного состояния для ансамблей гетероядерных молекул больше, чем для ансамблей гомоядерных молекул, вследствие чего различаются соответствующие уравнения состояния.

## 5. Интерпретация природы изотопного эффекта

Из изложенных расчетов изотопного эффекта в давлении пара по методу Линдемана ясна и соответствующая им трактовка природы этого эффекта в случаях одноатомных твердых веществ. Так, в силу того, что  $M_{\text{T}} > M_{\text{Л}}$  и  $\theta_{\text{T}}/\theta_{\text{Л}} = (M_{\text{Л}}/M_{\text{T}})^{1/2}$ , слагаемое уравнения (79), характеризующее изотопную разность нулевых энергий, отрицательно, а интеграл, обусловленный разностью теплоемкостей, и логарифмический член того же уравнения положительны. Следовательно, согласно (79), более низкое давление пара тяжелого вещества, сравнительно с легким, обусловлено тем, что влияние изотопного различия нулевой энергии и теплоемкости на отношение  $P_{\text{T}}/P_{\text{Л}}$  превалирует над непосредственным влиянием различия масс. Иначе говоря, отрицательный изотопный эффект в давлении пара одноатомного твердого вещества

объясняется меньшей нулевой энергией и большей теплоемкостью, а тем самым большей теплотой парообразования тяжелого вещества, причем при низких температурах главную роль в этом смысле играет нулевая энергия.

Как уже упоминалось выше, расчеты по Линдемону дали в первом приближении правильный результат для давления пара изотопов неона. Соответствующие принципы и приближения оказались применимыми и к нескольким сложным веществам в твердом состоянии: разновидностям метана и окиси углерода, изотопным по углероду и кислороду. Однако для дейтерия и водорода при температуре тройной точки последнего расчет привел к значению  $P_T/P_L$ , которое примерно в три раза больше экспериментальной величины. Неудовлетворительный результат расчета получен также для метана и его тетрадейтерозамещенного (табл. 28) — случая положительного изотопного эффекта. В связи с этим ясно, что изложенная точка зрения на различие давлений пара изотопных веществ не учитывает некоторые важные факторы.

Своеобразную трактовку положительного изотопного эффекта выдвинул Брэдли<sup>222</sup>. Он исходит из зависимости давления пара от энтропии и теплоты парообразования, причем учитывает только энтропию поступательного движения молекул в паре  $S_n$ . Тогда величина  $(S_T - S_L)$  положительна, поскольку  $M_T > M_L$ . Разность теплот парообразования  $(\Delta H_T - \Delta H_L)_{\text{пар}}$ , тоже положительна, так как она приравняется к соответствующей разности нулевых энергий квази-колебаний в жидком состоянии, взятой с обратным знаком  $\{-(E_{0,T} - E_{0,L})\}$ . Ввиду этого, из уравнения

$$\ln(P_T/P_L) = (\Delta S_T^0 - \Delta S_L^0)_{\text{пар}}/R - (\Delta H_T - \Delta H_L)_{\text{пар}}/RT, \quad (97)$$

где  $S^0$  — энтропия при  $P=1$ , следует, что в зависимости от соотношения абсолютных величин энтропийного и энтальпийного членов, может наблюдаться как  $P_T < P_L$ , так и  $P_T > P_L$ .

Далее Брэдли считает, что учитываемая здесь нулевая энергия может быть представлена как сумма нулевых энергий квази-колебаний, соответствующих взаимодействию различных пар атомов двух соседних молекул. Вводится также представление, что для сложных молекул с центральным атомом, как например,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ , межмолекулярное взаимодействие определяется в основном периферийными атомами, так как центральный атом ими экранируется. Поэтому замещение последнего его тяжелым аналогом, например, замещение в указанных веществах  $\text{Cl}^{12}$  на  $\text{Cl}^{13}$ , вызывает увеличение энтропии пара, но не влияет на межмолекулярное взаимодействие. В таком случае, по мнению Брэдли, не следует учитывать изотопное различие нулевых энергий квази-колебаний, ввиду чего разность теплот парообразования тяжелой и легкой разновидностей будет равна нулю, и получится, что  $P_T > P_L$ .

В случаях же замещения периферийного атома его тяжелым аналогом, например, при замещении  $\text{Cl}^{36}$  на  $\text{Cl}^{37}$  в  $\text{CHCl}_3$  или  $\text{CCl}_4$ , согласно Брэдли, энтальпийный член (97) по абсолютной величине больше энтропийного, вследствие чего  $P_T < P_L$ . Причем относительное различие этих величин тем больше, чем легче замещаемый периферийный атом и чем сильнее межмолекулярное взаимодействие. Так, в работе<sup>222</sup> объясняются изложенные выше опыты Берчи и других<sup>143</sup> по ректификации  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$  и  $\text{CH}_3\text{OH}$ , в которых наблюдался положительный изотопный эффект относительно углерода и отрицательный эффект относительно хлора и кислорода.

Однако трактовку Брэдли, по-видимому, нельзя считать удовлетворительной. Во-первых, она не отвечает экспериментальным данным

для ряда веществ. Так, положению о понижении давления пара при замещении периферийных атомов их тяжелыми аналогами противоречат факты повышения давления пара при замещении водорода дейтерием в метане, силанах, германах, галогенопроизводных углеводородов, метильной группе метанола; с положением о повышении давления пара при замещении центрального атома его тяжелым изотопом не согласуется понижение давления пара при замещении  $C^{12}$  на  $C^{13}$  в метане, этилене и этане и такой же эффект при замещении  $N^{14}$  на  $N^{15}$  в аммиаке. Кроме того, в случае замещения центрального атома, когда, согласно обсуждаемой трактовке  $(\Delta H_T - \Delta H_L)_{\text{пар}} = 0$ , из (97) следует, что знак изотопного эффекта не зависит от температуры. Однако, по данным <sup>135</sup>, ниже  $211,5^\circ \text{K}$  давление пара у  $B^{11}Cl_3$  меньше, чем у  $B^{10}Cl_3$ , а выше указанной температуры наблюдается обратный эффект.

Во-вторых, в теоретическом отношении не обосновано пренебрежение изотопной разностью энтропии жидкости, а также изотопным различием нулевых энергий квази-колебаний при замещении центрального атома. Наконец, как будет показано ниже, разность теплот парообразования тяжелой и легкой разновидностей молекул нельзя сводить только к различию нулевых энергий квази-колебаний.

Ввиду идентичности электронных оболочек изотопов, обычно принято считать, что межмолекулярное взаимодействие изотопных молекул одинаково. В частности, такое допущение сделано в изложенных выше расчетах изотопного эффекта в давлении пара по методу Линдемана. Однако, как показано в работах <sup>114, 223-228</sup>, изотопное различие энергии дисперсионного межмолекулярного взаимодействия является существенным. Берчи и Кун <sup>114</sup> считают, что дисперсионная энергия должна быть меньше для тяжелых молекул, сравнительно с легкими, вследствие того, что у первых меньше частоты внутримолекулярных колебаний в инфракрасной области, в которых участвуют имеющиеся в молекуле изотопные виды атомов. Как известно, по Лондону <sup>230</sup>, энергия дисперсионного взаимодействия ( $E_d$ ) между двумя молекулами разного вида выражается формулой:

$$E_d = - \frac{3}{2} \frac{h}{r^6} \sum_{i,k} \alpha_{1,i} \alpha_{2,k} \frac{\nu_{1,i} \cdot \nu_{2,k}}{\nu_{1,i} + \nu_{2,k}} \quad (98)$$

где  $\nu_{1,i}$  и  $\nu_{2,k}$  — частоты полос поглощения  $\alpha_{1,i}$  и  $\alpha_{2,k}$  — соответствующие слагаемые поляризуемости для молекул 1 и 2. Обычно учитываются полосы поглощения только в видимой и ультрафиолетовой областях, так как доля, вносимая в энергию взаимодействия другими частотами, много меньше. В связи с этим применяется более простая формула:

$$E_d = - \frac{3}{2} \frac{\alpha_{1,0} \alpha_{2,0}}{r^6} h \frac{\nu_{1,0} \cdot \nu_{2,0}}{\nu_{1,0} + \nu_{2,0}}, \quad (99)$$

где  $\nu_{1,0}$  и  $\nu_{2,0}$  — постоянные усреднения суммы оптических частот, причем произведения  $h\nu_0$  грубо приближенно равны потенциалам ионизации данных молекул;  $\alpha_{1,0}$  и  $\alpha_{2,0}$  — суммы статических поляризуемостей, обусловленных оптическими частотами.

Берчи и Кун <sup>114</sup> принимают, что эти частоты, а также соответствующие электронные поляризуемости, у тяжелой и легкой разновидностей молекул имеют очень близкие значения, и их можно считать одинаковыми. Однако необходимо учитывать различие инфракрасных частот, если в соответствующих колебаниях участвуют изотопные атомы. Когда в одной из взаимодействующих молекул имеется учитываемая инфракрасная частота  $\nu_{2,R}$ , которой отвечает поляризуемость  $\alpha_{2,R}$ , то вместо (99) получается:



$$E_d = -\frac{3}{2} \left[ \frac{\alpha_{1,0} \alpha_{2,0} \cdot h}{r^6} \frac{v_{1,0} \cdot v_{2,0}}{v_{1,0} + v_{2,0}} + \frac{\alpha_{1,0} \cdot \alpha_{2,R} h}{r^6} \frac{v_{1,0} \cdot v_{2,R}}{v_{1,0} + v_{2,R}} \right]. \quad (100)$$

Так как  $v_{2,R} \ll v_{1,R}$ , то второй член правой части (100) пропорционален  $v_{2,R}$ . Когда обе взаимодействующие молекулы одинаковы и имеют инфракрасное поглощение одинаковой частоты и интенсивности, в первом приближении получается:

$$E_{т,д} = -\frac{3h}{4} \frac{\alpha_{1,0}^2}{r^6} \left[ 1 + 4 \frac{v_{т,R} \cdot \alpha_{л,R}}{v_{1,0} \cdot \alpha_{1,0}} \right] \quad (101)$$

Здесь  $E_{т,д}$  — энергия дисперсионного взаимодействия двух тяжелых молекул,  $v_{т,R}$  — частота их учитываемого инфракрасного колебания; соответствующее значение поляризуемости  $\alpha_{т,R}$  для тяжелой молекулы принято считать равным значению этой величины  $\alpha_{л,R}$  для легкой молекулы. Для двух легких молекул с энергией взаимодействия  $E_{л,д}$  величина  $v_{т,R}$  в (101) заменяется на  $v_{л,R}$ . Далее полагается, что различие сил притяжения тяжелых и легких молекул влияет на равновесное межмолекулярное расстояние, и это вызывает различие энергии отталкивания. С учетом соответствующей поправки, изотопная разность в величине  $E_d$  приравнивается к изотопной разности теплот парообразования (по абсолютному значению), и после некоторых преобразований получается:

$$(\Delta H_T - \Delta H_L)_{пар} = 8 (\Delta H_L)_{пар} \cdot \alpha_{л,R} (v_{т,R} - v_{л,R}) / v_{1,0} \cdot \alpha_{1,0} \quad (102)$$

Затем авторы<sup>114</sup> принимают, что при  $T$ , значительно превышающих дебаевскую характеристическую температуру ( $\theta = \hbar v_D / k$ ), влияние, которое оказывают на величину  $P_T / P_L$  все другие факторы, кроме изотопного различия дисперсионной энергии, компенсируется, и рассчитывают это отношение по формуле:

$$\ln (P_T / P_L)_R = -(\Delta H_T - \Delta H_L)_{пар} / RT. \quad (103)$$

Вычисленные и экспериментальные значения величины  $(P_T - P_L) / P_L$  различаются между собой в 1,5–2 раза. Надо полагать, что это расхождение объясняется допущенными в расчетах грубыми приближениями, в частности пренебрежением изотопной разностью нулевой энергии колебаний молекул в решетке жидкости. Однако соответствие результатов расчета и опыта по знаку и порядку величины, по-видимому, представляет собой веское обоснование мнения, что основной причиной большего давления пара тяжелых разновидностей молекул, сравнительно с легкими, является меньшая энергия дисперсионного взаимодействия у первых (табл. 29).

Авторы работы<sup>114</sup> считают, что выше дебаевской характеристической температуры отрицательный изотопный эффект, вызываемый различием нулевой энергии колебаний молекул, уменьшается пропорционально  $1/T^2$ , тогда как положительный эффект, обусловленный различием ван-дер-ваальсового взаимодействия, при температуре ниже, чем  $\hbar v_{л,R} / k$ , уменьшается пропорционально  $1/T$ . Таким образом, в области  $\theta < T < \hbar v_{л,R} / k$  с ростом температуры положительный эффект уменьшается медленнее отрицательного, чем объясняются некоторые случаи изменения знака изотопной разности давлений пара.

Согласно трактовке, данной в работе<sup>114</sup>, поляризуемости изотопных веществ идентичны, что относится как к атомной, так и к электронной поляризуемости. Это, однако, не соответствует опыту. Различие величин  $\alpha_T$  и  $\alpha_L$  у газообразных веществ уже давно было обнаружено Ларсе-

ном <sup>231</sup>, а для жидкостей это установлено Рабиновичем и Волоховой <sup>224</sup>.

Положение о различии дисперсионного взаимодействия тяжелых и легких молекул было развито нами <sup>223, 224–228</sup>, причем, по сравнению

ТАБЛИЦА 29

## Результаты расчетов (102, 103)

Изотопные вещества	100 · (P <sub>т</sub> - P <sub>л</sub> ) / P <sub>л</sub> при норм. т. кип.		
	вычислено по <sup>114</sup>	экспериментально	ссылки на литературу
C <sup>13</sup> Cl <sub>4</sub> /C <sup>12</sup> Cl <sub>4</sub>	0,28	0,43	143
C <sup>13</sup> S <sub>2</sub> /C <sup>12</sup> S <sub>2</sub>	0,16	0,1	114
В <sup>11</sup> Cl <sub>3</sub> /В <sup>10</sup> Cl <sub>3</sub>	0,6	0,3	135
В <sup>11</sup> F <sub>3</sub> /В <sup>10</sup> F <sub>3</sub>	1,2	0,8	13
C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> /C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	3,5	2,5	129

с <sup>114</sup>, применен другой теоретический подход к вопросу и впервые дано разностороннее экспериментальное обоснование этого изотопного эффекта. В частности, установлено, что уменьшение дисперсионного взаимодействия при замещении водорода дейтерием вытекает из уменьшения при этом электронной поляризуемости <sup>224</sup> и критической температуры <sup>225</sup> и увеличения сжимаемости <sup>227</sup>.

Автором обзора предложена следующая трактовка изотопного эффекта в давлении пара жидкостей,

которая является качественной, но объясняет ряд основных особенностей этого явления.

Из равенства изобарных потенциалов жидкости (ж) и пара (п) следует:

$$\lg(P_{\text{т}}/P_{\text{л}}) = -\frac{1}{RT}(\Delta H_{\text{т}} - \Delta H_{\text{л}})_{\text{пар}} + \frac{1}{R}[(S_{\text{т}}^0 - S_{\text{л}}^0)_{\text{п}} - (S_{\text{т}}^0 - S_{\text{л}}^0)_{\text{ж}}], \quad (104)$$

где вместо разности энтальпий равновесных фаз взята равная ей теплота парообразования,  $\Delta H_{\text{пар}}$ , а  $S^0$  — энтропия при  $P=1$ . Теплоту парообразования можно представить как сумму работы расширения и энергии межмолекулярного взаимодействия (по абсолютному значению), за вычетом нулевой энергии квази-колебаний молекул в жидкой фазе,  $E_{0, \text{кв. к.}}$ .

Однако работа расширения для каждого из обоих веществ приближенно равна  $RT$ , и из (104) она исключается. Энергия взаимодействия молекул, в свою очередь, является суммой энергии дисперсионного, ориентационного и поляризационного взаимодействия, а в ряде случаев, также энергии ассоциации посредством водородной связи ( $U_{\text{ассоц}}$ ). Исходя из этого, вместо (104) получим:

$$\begin{aligned} \ln(P_{\text{т}}/P_{\text{л}}) = & \frac{1}{RT}[(E_{0, \text{т}} - E_{0, \text{л}})_{\text{кв. к.}} - K'(\alpha_{\text{т}}^{3/2} r_{\text{т}}^{-6} - \alpha_{\text{л}}^{3/2} r_{\text{л}}^{-6}) - K''(r_{\text{т}}^{-6} - r_{\text{л}}^{-6}) - \\ & - K'''(\alpha_{\text{т}} r_{\text{т}}^{-6} - \alpha_{\text{л}} r_{\text{л}}^{-6}) - (U_{\text{т}} - U_{\text{л}})_{\text{ассоц}}] + \frac{1}{R}[(S_{\text{т}}^0 - S_{\text{л}}^0)_{\text{п}} - (S_{\text{т}}^0 - S_{\text{л}}^0)_{\text{ж}}]. \end{aligned} \quad (105)$$

Здесь дисперсионная энергия (2) выражена по формуле Слетера — Кирквуда <sup>229</sup>, причем  $K' = (3\epsilon h/8\pi)(n/m)^{1/2}$ ,  $h$  — постоянная Планка,  $e$  и  $m$  — заряд и масса электрона,  $n$  — суммарное число валентных электронов всех атомов молекулы,  $\alpha$  — статическая электронная поляризуемость,  $r$  — расстояние между молекулами. Изотопные разности ориентационной (3) и поляризационной (4) энергии выражены, исходя из соответствующих известных формул

Кeesома и Дебая и Фалькенгагена:  $K'' = -\frac{2d_{\text{л}}^4}{3kT}$ ;  $K''' = -2d_{\text{л}}^2$ , где  $d$  — дипольный момент, причем принято, что в первом приближении  $d_{\text{т}} = d_{\text{л}}^*$ . Влияние отдельных членов уравнения (105) на отношение  $P_{\text{т}}/P_{\text{л}}$  заключается в следующем.

(1). Величина  $(E_{0, \text{т}} - E_{0, \text{л}})_{\text{кв. к.}}$  всегда отрицательна, что вызывает понижение  $P_{\text{т}}$  относительно  $P_{\text{л}}$ . Влияние энергии ван-дер-ваальсового взаимодействия (члены 2–4 уравнения (105)) зависит от изотопного различия в поляризуемости и межмолекулярном расстоянии.

\* Изотопной разностью энергии отталкивания молекул пренебрегаем.

(2). *Изотопное различие поляризуемости* <sup>224</sup>. Вследствие того, что при замещении легкого изотопа тяжелым уменьшается нулевая энергия атомных колебаний ( $E_0$ ), тогда как потенциальная кривая электронной энергии и силовые константы связей ( $f$ ) практически остаются неизменными <sup>25, 237</sup>, то при этом происходит снижение поляризуемости. Так, в простейшем случае двухатомной молекулы, если допустить некоторые приближения, получается, что снижение колебательных уровней электронных спектров вызывает увеличение энергии электронных переходов ( $E^{\text{эп}}$ ) с основного (0) уровня на возбужденный ( $i$ ). А именно, пренебрегая различием электронной энергии у л- и т-соединения на одинаковых  $i$ -уровнях, не учитывая также различия во вращательной энергии, ввиду того что его абсолютная величина мала по сравнению с различием колебательной энергии, получим:

$$\Delta E^{\text{эп}} = (E^{\text{эп}})_{0,i} - (E^{\text{эп}})_{0,i} = (E_{0,l} - E_{0,t})_0 - (E_{0,l} - E_{0,t})_i. \quad (106)$$

Для изотопной разности величины  $E_0$ , опустив члены высших степеней, приближенно имеем <sup>25, 237</sup>:

$$\begin{aligned} E_{0,l} - E_{0,t} &= 1/2 h \nu_{0,l} (1 - \zeta) - 1/4 h \nu_{0,l} x_0 (1 - \zeta^2) = \\ &= \frac{h}{4\pi} \mu_l^{-1/2} f^{1/2} [(1 - \zeta) - \frac{x_0}{2} (1 - \zeta^2)], \end{aligned} \quad (107)$$

где  $\mu$  — приведенная масса,  $x_0$  — коэффициент ангармоничности и  $\zeta = (\mu_l/\mu_t)$ . Поэтому из (106) следует:

$$\Delta E^{\text{эп}} = \frac{h}{4\pi} \mu^{-1/2} (f_0^{1/2} - f_i^{1/2}) \cdot [(1 - \zeta) - \frac{x_0}{2} (1 - \zeta^2)]. \quad (108)$$

Так как  $f_0 > f_i$ ;  $(1 - \zeta)$  и  $(1 - \zeta^2)$  — положительные величины одинакового порядка, а  $x_0$  имеет порядок величины 0,01 <sup>25, 237</sup>, то, согласно (108), имеем:

$$\Delta E^{\text{эп}} > 0 \text{ или } \nu_{i,t}^{\text{э}} > \nu_{i,l}^{\text{э}}, \quad (109)$$

где  $\nu_i^{\text{э}}$  — частота электронного перехода. Следствия (109), вероятно, справедливы и для многоатомной молекулы. Такого мнения придерживаются, по-видимому, Ингольд, Рейзин и Вильсон, <sup>128</sup> так как для объяснения уменьшения поляризуемости бензола при замещении водорода дейтерием эти исследователи в более приближенной форме приводят принципиально те же рассуждения, что даны выше для двухатомной молекулы. Юри и Тил <sup>238</sup> объясняют меньшую поляризуемость тяжелой воды по сравнению с обычной, тоже тем, что  $\nu_{i,t}^{\text{э}} > \nu_{i,l}^{\text{э}}$ . Это соотношение подтверждается также спектральными данными <sup>239-243</sup>. Электронная поляризуемость выражается формулой <sup>244</sup>:

$$\alpha = \frac{2}{h} \sum \frac{\nu_i^{\text{э}} \cdot P_i^{\text{э}}}{(\nu_i^{\text{э}})^2 - \nu^2}, \quad (110)$$

где  $P_i^{\text{э}}$  — вероятности электронных переходов,  $\nu$  — частота падающего света. Ввиду идентичности электронных оболочек изотопных молекул имеем  $P_{i,t}^{\text{э}} \approx P_{i,l}^{\text{э}}$ . Согласно (110), для поляризуемости  $\alpha_i$  на уровне  $i$  получим:

$$\frac{\alpha_{i,t}}{d_{i,l}} = \frac{\nu_{i,l}^{\text{э}} - \nu^2/\nu_{i,l}^{\text{э}}}{\nu_{i,t}^{\text{э}} - \nu^2/\nu_{i,t}^{\text{э}}}. \quad (111)$$

Так как  $\nu_{i,l}^{\text{э}} < \nu_{i,t}^{\text{э}}$ , а для бесцветных веществ  $\nu_i^{\text{э}} > \nu$ , то из (111) следует, что  $\alpha_{i,t} < \alpha_{i,l}$ . Ввиду этого, вероятно, вообще

$$\alpha_t < \alpha_l. \quad (112)$$

Это подтверждено экспериментально — показано, что замещение водорода дейтерием в углеводородах, их нитро- и галоидопроизводных, в воде, спиртах и кислотах вызывает уменьшение электронной поляризуемости на несколько десятых процента, в зависимости от числа замещенных атомов <sup>224</sup>.

(3) и (4). *Изотопное различие в межмолекулярных расстояниях* <sup>226</sup>. Уменьшение нулевой энергии колебаний молекул при замещении легкого изотопа тяжелым вызывает уменьшение молярного объема, или иначе говоря, межмолекулярного расстояния ( $r$ ). Для одно- и двухатомных веществ в твердой фазе это строго обосновано Лондоном <sup>245</sup>, а для твердого водорода, в частности, — также Шефером <sup>246</sup>. Экспериментально эффект обнаружен для  $H_2$  и  $D_2$  <sup>74</sup>;  $Li^6$  и  $Li^7$  <sup>247</sup>;  $Li^6F$  и  $Li^7F$  <sup>248</sup>;  $NaN$  и  $NaD$ ,  $KN$  и  $KD$ ,  $LiH$  и  $LiD$  <sup>249</sup>. Увеличение массы частиц должно вызвать уменьшение молярного объема и в жидкой фазе, так как и для нее колебания играют главную роль в движении молекул. Изотопное изменение величины  $r$  должно быть особенно значительным для веществ с малым молекулярным весом при низких температурах, например, для гелия и водорода, у которых нулевая энергия квази-колебаний, а также ее изотопная разность, составляет большую часть всей энергии этих колебаний \*. По экспериментальным данным, молярный объем у  $He^4$  при  $2^\circ K$  на 29% меньше, чем у  $He^3$ , а у  $D_2$  при  $20^\circ K$  — на 17% меньше, чем у  $H_2$  <sup>250</sup>. С другой стороны, так как дисперсионные межмолекулярные силы зависят от электронной поляризуемости, то, на основании (112), можно считать, что при замещении легкого изотопа тяжелым эти силы ослабляются, и это вызывает увеличение расстояния между молекулами. Однако изотопное увеличение величины  $r$ , по-видимому, превалирует над уменьшением ее только при повышенных температурах, когда влияние нулевой энергии квази-колебаний молекул незначительно. Так, около  $300^\circ K$  молярный объем ( $V$ ) у  $C_6D_6$  и  $C_6D_{12}$  еще на 0,2—0,3% меньше, чем у  $C_6H_6$  и  $C_6H_{12}$  соответственно <sup>251</sup>.

Для веществ, ассоциированных посредством водородной связи, имеется дополнительный фактор изотопного изменения  $r$ . Как указывает Самойлов <sup>253, 254</sup>, даже в твердых телах, когда плотность расположения атомов мала, при разупорядочении она может возрастать. Такое явление особенно вероятно для молекулярных жидкостей. У них образование решетки или других упорядочений, по-видимому, связано с увеличением отклонений от наиболее плотной упаковки молекул и, следовательно, с некоторым расширением. Как известно, ярко выраженный пример такого поведения представляет вода. Ввиду этого, увеличение степеней ассоциации при замещении водорода, образующего водородную связь, дейтерием может вызвать некоторое увеличение средней величины межмолекулярного расстояния. Это подтверждается экспериментальными данными: такое замещение вызывает увеличение молярного объема у воды <sup>162</sup>, перекиси водорода <sup>255</sup>, метанола <sup>256</sup> и других спиртов <sup>226</sup> уже в области  $300^\circ K$  — далеко от соответствующих критических температур.

(5). *Изотопное различие в энергии ассоциации* <sup>236</sup>. Замещение водорода, образующего водородную связь, дейтерием вызывает уменьшение нулевой энергии колебаний, соответствующих этой связи. Например, для характеристического колебания  $175\text{ см}^{-1}$ , отвечающего связи  $OH \cdots O$  <sup>257</sup>, приближенный расчет показывает, что  $\Delta E_0 = E_{0,H} - E_{0,D} = 3 \cdot 10^{-16}$  эрг на молекулу. Наряду с этим, в грубом приближении

$$\frac{\bar{n}_D}{\bar{n}_H} = e^{(U_H - U_D)/kT} = e^{-\Delta E_0/kT}, \quad (113)$$

\* Нулевая энергия жидкого  $He^4$  составляет примерно 50—70 кал/моль, а собственно тепловая энергия его при критической температуре ( $5,2^\circ K$ ) — только  $\sim 10$  кал/моль. Небольшое уменьшение  $r_T$ , относительно  $r_d$ , вероятно, обусловлено и тем, что колебания тяжелых молекул менее ангармоничны, чем легких.

где  $n$  — число молекул, не участвующих в ассоциации,  $U$  — энергия связи. По данным <sup>258</sup>, среднее число водородных связей, которыми молекула связана с цепью в одноатомных спиртах, — от метанола до пентанола, — составляет примерно 1,4; в пространственной сетке воды в области 300° К в среднем на каждую молекулу приходится ~2 водородных связи <sup>259, 260</sup>. Приняв, что число «разорванных» связей меньше числа неразорванных не более, чем в несколько раз \*, получим, что замещение водорода дейтерием вызывает увеличение энергии ассоциации на несколько десятков кал/моль. На основании работы <sup>252</sup> можно полагать, что в ряде случаев значительно большую разность межмолекулярной энергии ассоциированных изотопных веществ может вызвать разное различие частот вращательных колебаний их молекул. Статистический расчет <sup>252</sup> показал, что различию частот либраций молекул H<sub>2</sub>O (три частоты по 667 см<sup>-1</sup>) и D<sub>2</sub>O (483 см<sup>-1</sup>) отвечает различие энтальпии этих веществ на несколько сот кал/моль. Это подтверждается тем, что теплота парообразования у одноатомных дейтероспиртов примерно на 100 кал/моль больше, чем у их водородных аналогов <sup>148, 150, 151</sup>, а у тяжелой воды — на 330 кал/моль больше, чем у обычной воды (25°) <sup>162</sup>. Увеличение степени ассоциации спиртов при замещении водорода дейтерием в гидроксиллах следует также из криоскопических измерений <sup>263</sup>, из данных об изотопном эффекте в вязкости <sup>236</sup> и из спектральных данных <sup>262</sup>.

(6). *Энтропийное слагаемое*. Слагаемые энтропии, обусловленные различными видами движения в паре и жидкости, при замещении легкого изотопа тяжелым увеличиваются, так как при этом увеличиваются массы и моменты инерции молекул и уменьшаются частоты колебаний атомов и молекул. Однако энтропийные члены, относящиеся к атомным колебаниям, в первом приближении можно исключить из (105), если пренебречь различием частот одинаковых атомов в паре и жидкости. Ввиду этого, можно считать, что в члене 6 уравнения (105) из изотопной разности энтропии движения молекул для пара вычитается соответствующая разность для жидкой фазы. Возможно, что в первом приближении эти разности имеют близкие значения и практически компенсируют друг друга, как принято в работе <sup>114</sup>. Однако вероятно также, что изотопная разность энтропии для пара заметно больше, чем для жидкости, и это, согласно (105) вызывает некоторое повышение  $P_T$ , относительно  $P_L$ .

Совместное влияние описанных выше факторов (1) — (6), при различной зависимости их от температуры, природы вещества, массы молекулы, числа и массы изотопных атомов, приводит к разнообразию проявления изотопного эффекта в давлении пара. У веществ с малым молекулярным (атомным) весом, при низких температурах, когда  $r_T$  значительно меньше, чем  $r_L$ , уменьшение межмолекулярного расстояния при замещении легкого изотопа тяжелым влияет на дисперсионную энергию в большей мере, чем уменьшение поляризуемости \*\*. Поэтому слагаемые (2), (3) и (4) в (105) положительны, и, как слагаемое (1) вызывают уменьшение  $P_T$  относительно  $P_L$ .

Если принять, что энтропийный член уравнения (105) мал по сравнению с энтальпийными, то получается, что при небольшом молекуляр-

\* В воде, например, уже при плавлении рвется 10—15% водородных связей <sup>254, 261</sup>, а с ростом температуры число разорванных связей увеличивается.

\*\* Как показал Шефер <sup>246</sup>, вследствие большего расстояния между H<sub>2</sub>-молекулами, по сравнению с D<sub>2</sub>-молекулами, энергия взаимодействия при  $T=0$  для H<sub>2</sub> составляет —460 ккал/моль, тогда как для D<sub>2</sub> она равна —520 ккал/моль (ее значение в потенциальном минимуме составляет —560 ккал/моль). Если к этой энергии прибавить нулевую энергию  $\frac{9}{8} R \theta_D \sim 235$  ккал/моль для H<sub>2</sub> и  $\sim 215$  ккал/моль для D<sub>2</sub>, то получаются почти правильные величины теплот сублимации при  $T=0$ : 225 ккал/моль для H<sub>2</sub> и 305 ккал/моль для D<sub>2</sub>.

ном весе и низких температурах должен наблюдаться сравнительно большой отрицательный изотопный эффект в давлении пара ( $P_T < P_L$ ). Это подтверждается опытом на примерах водорода и гелия (табл. 1 и 4). Так же объясняется отрицательный изотопный эффект для других неассоциированных веществ при сравнительно низких или пониженных температурах.

Так как при абсолютной температуре в несколько сот градусов  $r_T \approx r_L$  или  $r_T > r_L$ <sup>226</sup>, то, ввиду (112), слагаемые (2) и (4) уравнения (105) отрицательны, а (3) — отрицательно или близко к нулю. Поэтому из (105) следует, что его члены (2) — (4), а возможно и (6), вызывают повышение  $P_T$ , относительно  $P_L$ , тогда как слагаемое (1), по-прежнему, влияет на давление пара в противоположном направлении. Следовательно, при таких температурах для неассоциированных веществ знак изотопного эффекта в давлении пара зависит от соотношения абсолютных величин слагаемых (2) — (4) и (1) уравнения (105), и, возможно, как  $P_T > P_L$ , так и  $P_T < P_L$ . Так как роль колебаний в тепловом движении молекул в жидкости быстро уменьшается с ростом температуры\*, то для данного вещества, относительно одних и тех же изотопов, соотношение  $P_T > P_L$  должно наблюдаться при меньших температурах, чем соотношение  $P_T < P_L$ . Для каждого вещества должно быть такое значение температуры, выше которого  $P_T > P_L$ , если этот переход не лежит над критической точкой. Как было показано в разделе А данного обзора, для ряда веществ все это установлено экспериментально.

На основе изложенной трактовки изотопного различия давления пара, можно дать качественное обоснование и явлениям, когда для одного и того же вещества относительно разных элементов наблюдаются противоположные изотопные эффекты, как например, в описанных выше случаях хлороформа и четыреххлористого углерода, у которых  $P_T > P_L$  относительно  $C^{12}$ — $C^{13}$ , но  $P_T < P_L$  относительно  $Cl^{35}$ — $Cl^{37}$  (табл. 20, стр. 119). У этих веществ изотопное замещение атома хлора вызывает изменение нулевой энергии одного атомного колебания, а замещение углерода — четырех таких колебаний, причем и на каждое из них приходится большее изменение  $E_0$ , чем в случае изотопов хлора. Учитывая (106—111), можно полагать, что при замещении  $C^{12}$  больше снижается электронная поляризуемость, а следовательно, больше и снижение межмолекулярной дисперсионной энергии — фактора, вызывающего повышение давления пара. Наряду с этим, снижение нулевой энергии квази-колебаний молекул — фактор, вызывающий понижение давления пара, — наоборот, при изотопном замещении  $Cl^{35}$ , больше, чем при замещении  $C^{12}$ .

В другом случае, при изотопных замещениях в жидком метане, экспериментальные данные относятся к температурам 90—110° K, значительно меньшим, чем в случаях  $CCl_4$  и  $CHCl_3$ . Поэтому для метана больше роль уменьшения нулевой энергии квази-колебаний молекул, и замещение  $C^{12}$  на  $C^{13}$  вызывает еще понижение давления пара, но с ростом температуры этот эффект уменьшается. Однако при замещении атома водорода дейтерием, когда уменьшение нулевой энергии соответствующего атомного колебания много больше, а уменьшение нулевой энергии квази-колебаний молекул такое же, как при изотопном замещении углерода, примерно до 97° K  $P_T > P_L$ , а выше, наоборот  $P_T < P_L$ . При замещении же всех четырех атомов водорода дейтерием соотношение  $P_T > P_L$  наблюдается уже выше 75° — до точки плавления (табл. 10, рис. 3).

\* По Френкелю<sup>264</sup>,  $\tau = \tau_0 U/kT$ , где  $\tau$  — время колебаний молекулы между двумя переходами от одного центра равновесия к другому,  $\tau_0$  — период колебания,  $U$  — энергия активации перехода.

Выше было показано, что для вещества, которое посредством водородной связи ассоциировано в жидкой фазе, но мономерно в паре, замещение водорода, образующего эту связь, дейтерием вызывает увеличение энергии ассоциации [слагаемое (5) в (105)], а тем самым и теплоты парообразования, на десятки *кал/моль*. Этот эффект по знаку противоположен изотопному изменению энергии ван-дер-ваальсового взаимодействия, и можно показать, что по абсолютной величине он в несколько раз больше последнего. Таким образом, слагаемое (5) влияет на давление пара в том же направлении, что слагаемое (1), и, учитывая приведенные выше замечания о роли энтропийного члена (105), получается, что в области температур, где сохраняется ассоциация в жидкой фазе,  $P_T < P_L$ . Так объясняется уменьшение давления пара при замещении водорода дейтерием в воде, аммиаке, гидроксильных группах спиртов, амино-группе анилина и в других подобных случаях (рис. 14). Эта трактовка подтверждается тем, что замещение водорода дейтерием в радикале метилового спирта вызывает обратный эффект — увеличение давления пара<sup>148</sup>.

При возрастании температуры уменьшается степень ассоциации, следовательно должно уменьшаться ее влияние на изотопный эффект. Этим можно объяснить то, что для тяжелой и обычной воды  $P_T > P_L$  только до 225°, а выше наблюдается обратное соотношение. По-видимому, выше 225° вода практически не ассоциирована или ассоциирована очень слабо. Вероятно, для спиртов и аминов, в которых водород, образующий водородную связь, замещен дейтерием, и их обычных изотопных аналогов тоже можно найти такие значения температуры, при которых  $P_T > P_L$ , как у неассоциированных веществ. Как показали Бернал и Фаулер<sup>265</sup>, в ряде случаев растворение в воде электролитов влияет на ее структуру так же, как повышение температуры. Сейчас ясно<sup>254</sup>, что такие электролиты вызывают уменьшение энергии активации перехода молекул из одного положения равновесия в другое, что равносильно увеличению числа разорванных водородных связей. Поэтому растворы этих веществ в обычной и тяжелой воде должны иметь более низкую температуру пересечения кривых давления пара, чем чистые растворители. Иначе говоря, растворение соответствующих электролитов должно снижать температуру, выше которой для  $D_2O$  и  $H_2O$  наблюдается соотношение  $P_T > P_L$ , характерное для неассоциированных веществ при средних и повышенных температурах. В разделе А данного обзора были описаны явления, которые подтверждают это экспериментально<sup>168</sup>. В случаях замещения дейтерием водорода, образующего водородную связь, в соединениях, значительно ассоциированных также и в газовой фазе, следует учитывать наложение двух факторов: 1) увеличения энергии разрыва водородной связи и 2) уменьшения доли ассоциатов, распадающихся при испарении. Первый из этих факторов, увеличивая теплоту парообразования, вызывает уменьшение давления пара; второй фактор, являющийся следствием первого, уменьшая теплоту парообразования, вызывает увеличение давления пара. Так как доля распадающихся ассоциатов экспоненциально зависит от энергии связи, то влияние второго фактора должно быть доминирующим. Это подтверждается опытом: для карбоновых кислот, содержащих дейтерий в карбоксиле, и фтористого водорода при всех изученных температурах наблюдается, что  $P_T > P_L$ . Прохождение кривой температурной зависимости отношения  $P_T/P_L$  для кислот через максимум (рис. 12) может быть объяснено температурной зависимостью степени ассоциации в паре\*.

\* На упрочение водородной связи при замещении водорода дейтерием, как на причину изменения при этом давления пара спиртов и кислот, впервые указал Льюис с сотрудниками<sup>266, 267</sup>.

Для карбоновых кислот такая трактовка изотопного эффекта подтверждается и тем, что, как Поттер, Бендер и Риттер<sup>268</sup> вычислили из экспериментальных данных о температурной зависимости плотности пара, теплота димеризации у  $\text{CD}_3\text{COOD}$  примерно на 300 кал/моль больше, чем у  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , а константа димеризации в паре при 120° у первой в 1,17 раза больше, чем у второй.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. W. N. Keesom, H. van Dijk, Proc. Acad. Amsterdam, **34**, 42 (1931).
2. W. N. Keesom, H. van Dijk, J. Haantjes, Там же, **36**, 248 (1933).
3. H. C. Urey, F. C. Brickwedde, G. M. Murphy, Phys. Rev., **39**, 164, 864 (1932); **40**, 1 (1932).
4. R. B. Scott, F. G. Brickwedde, Phys. Rev., **48**, 483 (1935).
5. М. П. Малков, А. Г. Зельдович, А. В. Фрадков, И. В. Данилов, В сб.: «Труды 2 Междунар. конф. по мирному использованию атомной энергии», Женева, 1958. Доклады советских ученых, М. Изд. Глав. упр. использ. атом. энерг., 1959. Доклад № 2323.
6. A. Klemm, Atomwirtschaft, **3**, 341 (1958); Chem. Ind., **10**, 712 (1958).
7. M. Benedict, В сб.: Материалы Междунар. конф. по мирному использ. атом. энергии, Женева, 1955, т. 8, М., Металлургиздат, 1958, стр. 435.
8. P. Baertschi, W. Kuhn, Там же, стр. 180.
9. А. И. Бродский, О. К. Скарре, В. А. Александрович, ЖФХ, **10**, 538 (1937).
10. J. P. Huffman, H. C. Urey, Ind. Eng. Chem., **29**, 531 (1937).
11. О. В. Уваров, В. А. Сокольский, Н. М. Жаворонков, Хим. пром., **1956**, № 7, 404.
12. Н. М. Жаворонков, О. В. Уваров, С. И. Бабков. В сб.: Труды Всесоюз. научно-технич. конф. по применению радиоактив. и стабильн. изотопов и излучений в народ. хозяйстве и науке, М., Изд. АН СССР, 1958.
13. Н. Н. Севрюгова, О. В. Уваров, С. И. Бабков, Г. Н. Черных, В. А. Сокольский, Н. М. Жаворонков, 8 Менделеевский съезд, Рефераты докладов и сообщений, М., Изд. АН СССР, 1958, № 12.
14. L. Dostrovsky, A. Raviv, В сб. Proceedings of the International Symposium on Isotope Separation. North-Holland Publ. Co., Amsterdam, 1958.
15. Б. Н. Есельсон, Б. Г. Лазарев, ЖЭТФ, **20**, 742 (1950).
16. W. N. Fairbank, W. B. Ard, H. C. Dehmelt, W. Cordy, S. R. Williams. Phys. Rev., **92**, 208 (1953).
17. K. Klusius, H. Meyer, Helv. Chim. Acta, **36**, 2045 (1953).
18. М. В. Тихомиров, Н. Н. Туницкий, Ж. прикл. хим., **32**, 531 (1959).
19. H. London, В сб. Proceedings of the International Symposium on Isotope Separation, North-Holland Publ. Co., Amsterdam, 1958.
20. Н. Н. Севрюгова, О. В. Уваров, Н. М. Жаворонков, В сб.: Бор. Труды конференции по химии бора и его соединений, М., Госхимиздат, 1958; ДАН, **126**, 1044 (1959).
21. Н. М. Жаворонков, Хим. наука и промышл., **4**, 487 (1959).
22. K. Klusius, K. Schleich, Helv. Chim. Acta, **42**, 232 (1959).
23. А. И. Бродский, Усп. химии, **6**, 152 (1937); Усп. физ. наук, **20**, 153 (1938); Ж. прикл. хим., **13**, 663 (1949).
24. А. И. Бродский, О. К. Скарре, ЖФХ, **18**, 453 (1939).
25. А. И. Бродский, Химия изотопов, 2 изд., М., Изд. АН СССР, 1957.
26. Н. М. Жаворонков, О. В. Уваров, Н. Н. Севрюгова, В сб. Применение меченых атомов в аналитической химии, М., Изд. АН СССР, 1955.
27. Сб.: Физические методы в органической химии, под ред. А. Вайсбергера, М., ИЛ, 1952, т. 2, стр. 349—455.
28. H. A. Fairbank, C. A. Reynolds, C. T. Lane, B. B. McInteer, L. T. Aldrich, A. O. Nier, Phys. Rev., **74**, 345 (1948).
29. S. G. Sydorjak, E. R. Grilly, E. F. Hammel, Там же, **75**, 303 (1949).
30. B. M. Abraham, D. W. Osborne, B. Weinstock, Там же, **80**, 336 (1950).
31. J. G. Daunt, Phil. Mag. Suppl., **1**, 209 (1952).
32. T. C. Chen, F. London, Phys. Rev., **89**, 1038 (1953).
33. B. Weinstock, B. M. Abraham, D. W. Osborne, Там же, **89**, 787 (1953).
34. D. ter Haar, Там же, **91**, 1018 (1953).
35. H. van Dijk, M. Dirieux, в сб. Conférence de physique des basses temperatures, Paris, 1955.
36. H. van Dijk, M. Durieux, Physica, **22**, 760 (1956).
37. H. van Dijk, D. Shoenberg, Nature, **164**, 151 (1949).
38. J. Kistemaker, Physica, **12**, 272 (1946).
39. S. G. Sydorjak, T. R. Roberts, Phys. Rev., **106**, 175 (1957).



40. E. C. Kerr, Там же, **96**, 551 (1954).
41. T. R. Roberts, S. G. Sydorak, Там же, **98**, 1672 (1955).
42. D. W. Osborne, B. Weinstock, В сб.: Kamerlingh Ohnes Conference on Low Temperature Physica, Leiden, 1958.
43. В. Кеезом, Гелий, ИЛ, 1949.
44. J. Kistemaker, Physica, **12**, 281 (1946).
45. Б. Н. Есельсон, Б. Г. Лазарев, Н. Е. Алексеевский, ЖЭТФ, **20**, 1055 (1950).
46. B. Weinstock, D. Osborne, B. Abraham, Phys. Rev., **77**, 400 (1950).
47. H. S. Sommers, Там же, **88**, 113 (1952).
48. Б. Н. Есельсон, ЖЭТФ, **26**, 744 (1954).
49. J. C. Daunt, T. P. Tseng, В сб. Conf. de phys. des basses temp., Paris, 1955.
50. Б. Н. Есельсон, Н. Г. Березняк, ЖЭТФ, **30**, 628 (1956).
51. В. П. Пешков, В. Н. Качинский, ЖЭТФ, **31**, 720 (1956).
52. R. L. Mills, E. R. Grilly, В сб.: Conf. de phys. des basses temp., Paris, 1955.
53. J. G. Daunt, Advances Phys., **1**, 209 (1952).
54. Р. А. Ченцов, Усп. физ. наук, **55**, 49 (1955).
55. В. П. Пешков, К. Н. Зиновьева, Там же, **67**, 193 (1959).
56. В. М. Кузнецов, ЖЭТФ, **32**, 1001 (1937); Кандидатская диссертация, Ин-т физ. проблем АН СССР, 1957.
57. W. H. Keesom, J. Naantjes, Physica, **2**, 986 (1935).
58. E. G. Roth, J. Bigeleisen, J. Chem. Phys., **32**, 612 (1960).
59. W. Groth, P. Harteck, Ztschr. Elektrochem., **47**, 167 (1941).
60. K. Klusius, Ztschr. physik. Chem., **B50**, 403 (1941).
61. В. Н. Григорьев, Я. С. Кан, Н. С. Руденко, Б. Г. Сафонов, ЖЭТФ, **33**, 576 (1957).
62. R. B. Scott, F. C. Brickwedde, H. C. Urey, M. H. Wahi, J. Chem. Phys., **2**, 454 (1934).
63. G. N. Lewis, W. T. Hanson, J. Am. Chem. Soc., **56**, 1001, 1687 (1934).
64. H. G. Urey, Angew. Chem., **48**, 315 (1935).
65. S. C. Urey, C. K. Teal, Rev. Modern Phys., **7**, 34 (1935).
66. E. Bartholome, Ztschr. physik. Chem., **D33**, 387 (1936).
67. H. D. Megaw, P. Simon, Nature, **138**, 244 (1936).
68. K. Schaeffer, Ztschr. physik. Chem., **B42**, 380 (1939).
69. F. G. Brickwedde, R. B. Scott, J. Chem. Phys., **3**, 653 (1935).
70. F. G. Brickwedde, R. B. Scott, H. C. Taylor, J. Res. Natl. Bur. Stand., **15**, 463 (1935).
71. K. Klusius, E. Bartholome, Ztschr. physik. Chem., **B30**, 257 (1935).
72. E. R. Grilly, J. Am. Chem. Soc., **73**, 843 (1951).
73. R. B. Newman, L. C. Jackson, Trans. Faraday Soc., **54**, 1481 (1958).
74. H. W. Wolley, R. B. Scott, F. G. Brickwedde, J. Res. Natl. Bur. Stand., **41**, 379 (1948).
75. H. J. Hoge, R. D. Arnold, Там же, **47**, 63 (1951).
76. E. C. Kerr, E. B. Rifkin, H. L. Johnston, J. T. Clarke, J. Am. Chem. Soc., **73**, 282 (1951).
77. R. B. Scott, F. G. Brickwedde, Phys. Rev., **48**, 483 (1935).
78. W. F. Libby, C. A. Barter, J. Chem. Phys., **10**, 184 (1942).
79. A. Tookson, P. Pomerantz, E. H. Rich, J. Res. Natl. Bur. Stand., **47**, 449 (1951).
80. R. B. Newman, L. C. Jackson, Trans. Faraday Soc., **54**, 1481 (1958).
81. G. N. Lewis, W. T. Hanson, мл., J. Am. Chem. Soc., **56**, 1000 (1934).
82. J. Bigeleisen, E. C. Kerr, J. Chem. Phys., **23**, 2442 (1955).
83. F. Simon, F. Lange, Ztschr. Phys., **15**, 312 (1923).
84. H. L. Johnston, J. T. Clarke, E. B. Rifkin, E. C. Kerr, J. Am. Chem. Soc., **72**, 3933 (1950).
85. K. Klusius, K. Hiller, Ztschr. physik. Chem., **B4**, 158 (1929).
86. D. White, A. S. Friedman, H. L. Johnston, J. Am. Chem. Soc., **72**, 3927 (1950).
87. H. Kronberger, Thesis, Birmingham University, 1948. Цит. по <sup>90</sup>.
88. T. E. Johns, H. London, A. E. R. E. Report. Harwell, 1951. Цит. по <sup>17</sup>.
89. T. F. Johns, Proc. Roy. Soc., **B66**, 808 (1953).
90. W. Groth, H. Ihle, A. Murrenhoff, Naturforsch., **9a**, 805 (1954).
91. T. F. Johns, в сб.: Proceedings of the International symposium on isotope separation, North-Holland Publ. Co., Amsterdam, 1958.
92. Н. Н. Туницкий, Г. Г. Девярых, М. В. Тихомиров, А. Д. Зорин, Н. И. Николаев, В сб.: Труды Всесоюз. научно-технич. конф. по применению радиоактив. и стабильн. изотопов и излучений в народ. хозяйстве и науке, М., Изд. АН СССР, 1958.
93. Г. Г. Девярых, А. Д. Зорин, Н. И. Николаева, Ж. прикл. хим., **31**, 368 (1958). См. также <sup>61</sup>.
94. I. Kirschenbaum, J. Chem. Phys., **9**, 660 (1941).
95. I. Kirschenbaum, H. C. Urey, J. Chem. Phys., **10**, 706 (1942).

96. T. F. Johns, *Proc. Phys. Soc.*, **71**, 701 (1958).
97. J. Bigeleisen, *J. Chem. Phys.*, **23**, 2264 (1955). В сб.: *Proceedings of the Intern. Symp. on Isotope Separation*, North-Holland. Publ. Co., Amsterdam, 1958.
98. K. Clusius, K. Schleich, *Helv. Chim. Acta*, **41**, 1342 (1958).
99. K. Clusius, M. Vecchi, A. Fischer, U. Piesbergen, Там же, **42**, 1975 (1959).
100. W. Kuhn, A. Narten, M. Türkauf, Там же, **41**, 1342 (1958).
101. W. Kuhn, A. Narten, M. Türkauf, Там же, **42**, 1433 (1959).
102. R. Klar, A. Krauss, *Naturwiss.*, **22**, 119 (1934).
103. E. R. Smith, *J. Chem. Phys.*, **2**, 298 (1934).
104. D. F. Stedman, *Canad. J. Res.*, **13**, 114 (1935).
105. H. G. Thode, S. R. Smith, N.R.C. Canada Report, Mc. Mc—45 (1944). Цит. по <sup>96</sup>.
106. W. Groth, H. Ihle, A. Muggenhoff, *Angew. Chem.*, **68**, 644 (1956).
107. Г. Г. Девярых, А. Д. Зорин, *ЖФХ*, **30**, 1133 (1956). См. <sup>92</sup>.
108. T. F. Johns, H. Kronberger, H. London, *Mass Spectrometry*, Institute of Petroleum, London, 1952. Цит. по <sup>96</sup>.
109. J. R. Bates, J. O. Halford, L. C. Anderson, *J. Chem. Phys.*, **3**, 531 (1935).
110. J. R. Bates, J. O. Halford, L. C. Anderson, Там же, **3**, 415 (1935).
111. G. N. Lewis, R. T. Macdonald, P. W. Schutz, *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 494 (1934).
112. И. Г. Гвердцетели, Т. А. Гагуа, Ю. В. Николаев, *Атом. энергия*, **4**, 24 (1958).
113. К. И. Матвеев, О. В. Уваров, Н. М. Жаворонков, *ДАН*, **125**, 580 (1959).
114. P. Baertschi, W. Kuhn, *Helv. Chim. Acta*, **40**, 1084 (1957). Сб. <sup>14</sup>.
115. K. Clusius, H. H. Bühler, *Naturforsch.*, **9a**, 775 (1954).
116. K. Clusius, F. Endtinger, K. Schleich, *Helv. Chim. Acta*, **43**, 1267 (1960).
117. Г. А. Ягодин, О. В. Уваров, Н. М. Жаворонков, *ДАН*, **111**, 384 (1956).
118. Г. А. Ягодин, Кандид. диссертация, Хим.-технол. ин-т им. Менделеева, М., 1956.
119. A. Frank, K. Clusius, *Ztschr. physik. Chem.*, **B42**, 395 (1939); K. Clusius, *L. Popp*, Там же, **B46**, 63 (1940).
120. G. T. Armstrong, F. G. Brickwedde, R. B. Scott, *J. Chem. Phys.*, **21**, 1293 (1953).
121. G. T. Armstrong, F. G. Brickwedde, R. B. Scott, *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, **55**, 39 (1955).
122. F. C. Whitmore, C. H. Fleming, D. H. Rank, E. R. Bordner, K. D. Larsen, *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 749 (1934).
123. K. Stokland, *Kongl. Norske Videnskab. Selskabs Forh.*, **12**, 122 (1940), С., **1940**, II, 314.
124. K. Stokland, *Kongl. Norske Videnskab. Selskabs Forh.*, **12**, 126 (1940); С., **1940**, II, 314.
125. A. H. Zeltmann, G. C. Fitzgibbon, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 2021 (1954).
126. Д. Р. Стэлл, Таблицы давления паров индивидуальных веществ, М., ИЛ, 1949.
127. I. Shapiro, J. F. Ditter, *J. Chem. Phys.*, **26**, 798 (1957).
128. G. K. Ingold, G. G. Reisin, C. L. Wilson, *J. Chem. Soc.*, **1936**, 915.
129. R. T. Davis, мл., R. W. Schiessler, *J. Phys. Chem.*, **57**, 966 (1953).
130. К. И. Матвеев, О. В. Уваров, Н. М. Жаворонков, *ЖФХ*, **34**, 2123 (1960).
131. W. T. Ziegler, D. H. Andrews, *J. Am. Chem. Soc.*, **64**, 2482 (1942).
132. J. Beermans, J. C. Jungers, *Bull. Soc. Chim. Belges*, **56**, 238 (1947).
133. A. T. Morse, L. C. Leitch, *Canad. J. Chem.*, **32**, 500 (1954).
134. J. Verhulst, J. C. Jungers, *Bull. Soc. Chim. Belges*, **58**, 73 (1949).
135. Н. Н. Севрюгова, О. В. Уварова, Н. М. Жаворонков, *Атом. энергия*, **1956**, № 4, 113.
136. M. Green, G. R. Martin, *Trans. Faraday Soc.*, **48**, 416 (1952).
137. Н. Н. Севрюгова, О. В. Уваров, Н. М. Жаворонков, *ЖФХ*, **34**, 1004 (1960).
138. P. T. Nettle, D. K. Cartwright, H. Konberger, в сб. <sup>14</sup>.
139. Ю. К. Мюленфордт, Г. Г. Зиверт, Т. А. Гагуа, в сб. <sup>12</sup>.
140. K. Zühlke, в сб. *Proceedings of the International Symposium on Isotope Separation*, North-Holland Publ. Co., Amsterdam, 1958.
141. Я. Д. Зельвенский, В. Е. Соколов, В. А. Шалыгин, *Научн. докл. высш. шк., Химия и хим. технология*, **1958**, № 2, 388.
142. В. Ю. Орлов, Н. М. Жаворонков, *Ж. прикл. химии*, **29**, 959 (1956).
143. P. Baertschi, W. Kuhn, H. Kuhn, *Nature*, **171**, 1018 (1953).
144. J. Roberts, H. C. Urey, *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 2391 (1938).
145. H. C. Urey, A. Mills, J. Roberts, H. G. Thode, J. R. Huffman, *J. Chem. Phys.*, **7**, 138 (1939).
146. I. Dostrovsky, E. D. Hyghes, D. R. Llewellyn, *Bull. Res. Council Israel*, **1**, 133 (1951); С. А., **46**, 5917d (1952).
147. A. H. Widiger, W. G. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 2455 (1939).
148. J. Beersmans, J. C. Jungers, *Bull. Soc. Chim. Belges*, **56**, 72 (1947).
149. E. F. Fiock, D. C. Ginnings, Holton, *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, **6**, 818 (1931).
150. L. A. K. Staveley, A. R. Gupta, *Trans. Faraday Soc.*, **45**, 50 (1949).

151. И. Б. Рабинович, Н. А. Соколов, П. А. Артюхин, ДАН, **105**, 762 (1955).  
152. O. R. Fox, J. F. G. Banda, A. P. Masià, Ztschr. Elektrochem., **56**, 569 (1952).  
153. F. W. Hobden, E. F. Johnston, I. H. P. Weldon, C. L. Wilson, J. Chem. Soc., **1939**, 61.  
154. J. M. A. de Bruyne, C. F. Smith, J. Am. Chem. Soc., **57**, 1203 (1935); H. S. Taylor, J. F. Junegers, Там же, **55**, 5057 (1933).  
155. H. G. Thode, Там же, **62**, 581 (1940).  
156. M. H. Wahl, I. F. Hoffman, J. A. Hipple, J. Chem. Phys., **3**, 435 (1935).  
157. H. G. Urey, A. H. W. Atehn, Phys. Rev., **50**, 575 (1936).  
158. H. J. Emelèus, H. V. A. Briscoe, J. Chem. Soc., **1937**, 128.  
159. G. N. Lewis, R. T. MacDonald, J. Am. Chem. Soc., **55**, 3057 (1933).  
160. A. Johannin-Gilles, P. Johannin, C. r., **239**, 1470 (1954).  
161. G. D. Oliver, J. W. Grisard, J. Am. Chem. Soc., **78**, 561 (1956).  
162. И. Киршенбаум, Тяжелая вода, М., ИЛ, 1953.  
163. K. Bartholomé, K. Klusius, Ztschr. physik. Chem., **B28**, 175 (1935).  
164. W. H. Wahl, H. G. Urey, J. Chem. Phys., **3**, 411 (1935).  
165. E. H. Riesenfeld, T. L. Chang, Ztschr. physik. Chem., **B33**, 120 (1936).  
166. F. T. Miles, A. W. C. Menzies, J. Am. Chem. Soc., **58**, 1067 (1936).  
167. R. L. Combs, J. M. Googin, H. A. Smith, J. Phys. Chem., **58**, 1000 (1954).  
168. R. L. Combs, H. A. Smith, Там же, **61**, 441 (1957).  
169. A. H. Price, Nature, **181**, 262 (1958).  
170. H. G. Thode, S. R. Smith, F. O. Walking, Canad. J. Res., **B22**, 127 (1944).  
171. K. Niwa, E. Shimazaki, J. Faculty Sci. Hokkaido Imp. Univ., Ser. 3, 35 (1940). Цит. по <sup>160</sup>.  
172. G. N. Lewis, R. E. Cornish, J. Am. Chem. Soc., **55**, 2616 (1933).  
173. B. Toplay, H. Eyring, J. Chem. Phys., **2**, 217 (1934).  
174. P. W. Schutz, SAM Report A-595, 1943. Цит. по <sup>162</sup>.  
175. H. E. Watson, J. Appl. Chem., **3**, 556 (1953).  
176. I. Dostrowsky, D. B. Liwellyn, B. H. Vroomen, J. Chem. Soc., **1952**, 3517.  
177. S. Sakata, N. Morita, Bull. Chem. Soc. Japan, **30**, 254 (1957).  
178. P. Baertschi, В сб.: Proceedings of the International Symposium on Isotope Separation, North-Holland Publ. Co., Amsterdam, 1958, в дискуссии по докладу Достровского и Равив.  
179. A. H. Price, Nature, **181**, 262 (1958).  
180. K. Stocland, Kongl. Norske Videnskab. Selskabe Forh., **10**, 145 (1937); C. A., **32**, 6121 (1938).  
181. E. R. Smith, M. Wojciechowski, J. Natl. Bur. Stand., **17**, 841 (1936).  
182. F. D. Rossini, J. W. Knowlton, H. L. Johnston, J. Res. Natl. Bur. Stand., **24**, 369 (1940).  
183. P. A. Giguère, B. C. Morissette, A. W. Olmos, O. Knor, Canad. J. Chem., **33**, 804 (1953).  
184. О. З. Голик, С. Д. Равикович, В. Е. Барановский, Доповіди АН УРСР, **1958**, № 2, 210.  
185. E. Bartholomé, K. Klusius, Ztschr. physik. Chem., **B28**, 167 (1935).  
186. H. S. Taylor, P. W. Selwood, J. Am. Chem. Soc., **56**, 988 (1934).  
187. J. Timmermans, M. Hennawt-Roland, D. Rozenal, C. r., **202**, 1061 (1936); J. Timmermans, L. Deffet, C. r., **200**, 1661 (1935).  
188. A. Eucken, K. Schaefer, Ztschr. Chem., **225**, 319 (1935).  
189. E. A. Long, J. D. Kemp, J. Am. Chem. Soc., **58**, 1829 (1936).  
190. P. W. Bridgman, J. Chem. Phys., **3**, 597 (1935).  
191. V. K. LaMer, W. N. Baker, J. Am. Chem. Soc., **56**, 2641 (1934).  
192. V. K. LaMer, W. C. Eichelberger, H. C. Urey, Там же, **56**, 248 (1934).  
193. W. F. Libbi, R. Cornog, Phys. Rev., **60**, 171 (1941).  
194. W. Kuhn, M. Thürkaut, Helv. Chim. Acta, **41**, 938 (1958).  
195. G. N. Lewis, P. W. Schutz, J. Am. Chem. Soc., **56**, 1002 (1934).  
196. W. H. Claussen, J. H. Hildebrand, Там же, **56**, 1820 (1934).  
197. G. N. Lewis, P. W. Schutz, Там же, **56**, 493 (1934).  
198. R. C. Herman, R. Hofstadter, J. Chem. Phys., **6**, 538 (1938).  
199. A. E. Potter, мл., H. L. Ritter, J. Phys. Chem., **58**, 1040 (1954).  
200. C. L. Wilson, J. Chem. Soc., **1935**, 492.  
201. J. O. Halford, L. C. Anderson, J. Am. Chem. Soc., **58**, 736 (1936).  
202. J. G. Dawber, P. A. H. Wyatt, J. Chem. Soc., **1958**, 3636.  
203. Л. Ландау, Е. Л. Лифшиц, Статистическая физика, М.—Л., Гос. изд. тех.-теорет. лит., 1951.  
204. И. М. Лифшиц, Г. И. Степанова, В сб.: Проблемы кинетики и катализа, **9**, М., Изд. АН СССР, 1957; ЖЭТФ, **30**, 938 (1956).  
205. F. A. Lindeman, Phil. Mag., **38**, 173 (1919).  
206. Landolt-Börnestein, Physikalisch-Chemische Tabellen, 5 Auflage, Eg. 1, 703, Berlin, 1927.  
207. K. Clusius, Ztschr. physik. Chem., **B4**, 1 (1924).  
208. I. Kirschenbaum, J. Chem. Phys., **10**, 717 (1942).  
209. Г. Г. Девятых, ЖФХ, **31**, 1445 (1957); Труды по химии и хим. технологии, Горький, **1958**, № 2, 239.

210. Г. Г. Девярых, Ю. Я. Шаварин, Там же, 1959, № 2, 229.
211. T. F. Johns, Phil. Mag., 3, 229 (1958).
212. J. H. Henkel, J. Chem. Phys., 23, 681 (1955).
213. I. J. Zucker, Там же, 25, 915 (1956).
214. J. De Boer, Physica, 14, 139 (1948).
215. J. de Boer, B. S. Blaisse, Там же, 14, 149 (1948).
216. J. de Boer, R. J. Lundbeck, Там же, 14, 510, 520 (1948).
217. J. E. Lennerd-Jones, A. F. Davonshire, Proc. Roy. Soc., A163, 53 (1937).
218. E. F. Hammel, J. Chem. Phys., 18, 228 (1950).
219. F. Mosloy, Там же, 19, 658 (1951).
220. A. S. Friedman, D. White, H. L. Johnston, Там же, 19, 126 (1951).
221. A. Babloyantz, Molecular Physics, 2, 39 (1959).
222. D. C. Bradley, Nature, 173, 260 (1954); 174, 323 (1954).
223. И. Б. Рабинович, В. И. Кучерявый, П. Н. Николаев, ЖФХ, 32, 1499 (1958).
224. И. Б. Рабинович, З. В. Волохова, ДАН, 122, 844 (1958).
225. И. Б. Рабинович, В. А. Горбушенков, ДАН, 120, 566 (1958).
226. И. Б. Рабинович, В сб.: Строение вещества и спектроскопия, М., Изд. АН СССР, 1960.
227. И. Б. Рабинович, ЖФХ, 34, 423 (1960).
228. И. Б. Рабинович, А. А. Лобашов, В. И. Кучерявый, ЖФХ, 34, 2202 (1960).
229. J. C. Slater, J. G. Kirkwood, Phys. Rev., 37, 682 (1931).
230. F. London, Ztschr. Phys., 63, 245 (1930); Усп. физ. наук, 17, 421 (1937).
231. T. Larsen, Ztschr. Phys., 100, 543 (1936).
232. D. White, Jih Heng Hu, H. L. Johnston, J. Phys. Chem., 63, 1181 (1959).
233. Справочник физ.-хим. технолог. величин, приложение к технич. энциклопедии, т. 5, М., Изд. Советская энциклопедия, 1930.
234. И. Б. Рабинович, П. Н. Николаев, ЖФХ, 34, 2289 (1960).
235. J. O. Halford, L. C. Anderson, J. Am. Chem. Soc., 58, 736 (1936).
236. И. Б. Рабинович, В. И. Мурзин, Л. С. Жилкин, ЖФХ, 34, 1973 (1960).
237. Г. Герцберг, Спектры и строение двухатомных молекул, М., ИЛ, 1949.
238. H. C. Urey, C. K. Teal, Rev. Mod. Phys., 7, 34 (1935).
239. C. K. Ingold, C. L. Wilson, J. Chem. Soc., 1936, 941.
240. L. Gero, R. Schmid, Ztschr. Phys., 118, 210 (1941).
241. J. Franck, R. W. Wood, Phys. Rev., 45, 667 (1934).
242. R. E. Honig, J. Chem. Phys., 16, 105 (1948).
243. H. Neuert, Naturforsch., 7a, 293 (1952).
244. М. В. Волькенштейн, Строение и физические свойства молекул, М., Изд. АН СССР, 1955; Молекулярная оптика, М., Гос. изд. тех.-теор. лит., 1951.
245. H. London, Ztschr. physik. Chem. Neue Folge, 16, 302 (1958).
246. K. Schäfer, Ztschr. Elektrochem., 63, 863 (1959).
247. E. J. Covington, D. J. Montgomery, J. Chem. Phys., 27, 1030 (1957).
248. J. Thewlis, Acta Crystallogr. (Copenhagen), 8, 36 (1955); Цит. по 254.
249. S. R. Gunn, LeRoy, G. Green, J. Am. Chem. Soc., 80, 4782 (1958).
250. E. C. Kerr, Там же, 74, 824 (1952); Phys. Rev., 96, 551 (1954).
251. J. A. Dixon, R. W. Schiessler, J. Am. Chem. Soc., 76, 2197 (1954).
252. C. G. Swain, R. F. W. Bader, Tetrahedron, 10, 182 (1960).
253. О. Я. Самойлов, ЖФХ, 20, 1411 (1946).
254. О. Я. Самойлов, Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов, М., Изд. АН СССР, 1957.
255. M. K. Phibbs, P. A. Giguère, Canad. J. Chem., 29, 173 (1951).
256. D. W. Dawidson, Там же, 34, 1243 (1956).
257. Е. Ф. Гросс, В. И. Вальков, ДАН, 67, 619 (1949); 68, 1013 (1949).
258. G. Oster, J. G. Kirkwood, J. Chem. Phys., 11, 175 (1943).
259. P. C. Cross, S. Burnham, P. A. Leighton, J. Am. Chem. Soc., 59, 1134 (1937).
260. J. H. Hibben, J. Chem. Phys., 5, 166 (1937).
261. Л. Паулинг, Природа химической связи, М., Госхимиздат, 1947.
262. R. Cardinaud, Bull. Soc. chem. France, 1960, 629.
263. И. Б. Рабинович, В. Г. Голов, Н. А. Ефимова, С. М. Рустамов, ДАН, 114, 590 (1957).
264. Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей, М.—Л., Изд. АН СССР, 1945.
265. J. D. Bernal, R. H. Fowler, J. Chem. Phys., 1, 515 (1933); Усп. физ. наук, 14, 586 (1934).
266. G. N. Lewis, R. T. MacDonald, J. Am. Chem. Soc., 55, 3057 (1933).
267. G. N. Lewis, P. W. Schutz, Там же, 56, 493 (1934).
268. A. E. Potter, мл., P. Bender, H. L. Ritter, J. Phys. Chem., 59, 250 (1955).

Горьковский ун-т им. Н. И. Лобачевского

П-4440