

УДК 541.13

**ЭЛЕКТРОМИГРАЦИОННОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ ИЗОТОПОВ
И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОДВИЖНОСТИ ИОНОВ
В РАСПЛАВЛЕННЫХ СОЛЯХ**

B. N. Любимов

В обзоре рассматриваются вопросы применения метода электромиграции ионов для разделения стабильных изотопов в лабораторных условиях и на установках крупных масштабов. Подробно обсуждаются феноменологическая теория процесса, аппаратура и методика работы, экспериментальные условия и результаты, полученные для 20 элементов. Обсуждаются результаты исследования структуры расплавленных солей и механизма перемещения ионов в электрическом поле, полученные методами противоточной электромиграции и электромиграции зоны.

Библиография — 341 наименование.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	410
II. Исторический обзор	411
III. Разделение изотопов методом противоточной электромиграции	412
IV. Применение электромиграции для изучения структуры и транспортных свойств расплавленных солей	440

I. ВВЕДЕНИЕ

Электромиграция — это направленное перемещение ионов в электрическом поле, которое накладывается на хаотическое тепловое движение частиц. Изучение движения ионов в электрическом поле важно как для выяснения внутренней структуры вещества и самого механизма такого движения, так и в прикладном плане — для разделения смесей веществ, находящихся в ионизованном состоянии, в частности для разделения изотопов.

Методу электромиграции посвящено несколько обзоров¹⁻²⁵, некоторые из них успели устареть. В то же время непрерывно публикуется большое количество экспериментальных и теоретических работ, посвященных этому методу, что свидетельствует о неослабевающем интересе к нему исследователей,— поэтому представляется целесообразным осветить современное состояние проблемы.

Электромиграция может осуществляться в твердых, жидких и газообразных телах, обладающих ионной проводимостью. В настоящем обзоре рассматриваются вопросы электромиграции ионов в расплавленных солях. Сведения об аналогичных процессах в других средах — твердых солях, растворах, жидких металлах — приводятся лишь в историческом плане или для сравнения с соответствующими данными для расплавленных солей. Вопросам движения ионов в водных растворах посвящены недавно опубликованные обзоры^{26,27}, в жидкких металлах — работы^{28,29}.

II. ИСТОРИЧЕСКИЙ ОБЗОР

Разделение изотопов методом миграции ионов в электрическом поле основано на том, что подвижность изотопических ионов тем больше, чем меньше их масса. Этую идею впервые высказал в 1921 г. Линдеман³⁰. Тогда же Милликен и Гаркинс³¹ выразили сомнение в осуществимости процесса из-за возможной маскировки изотопного эффекта диффузией и конвекцией. Серия экспериментальных работ^{32–37}, казалось бы, подтвердила эти опасения, ибо не удалось наблюдать изменения изотопного состава Li, Mg, Cl при попытке осуществить электромиграцию их солей в водных растворах, а опыт Эйлерта³⁸, по-видимому, прошел незамеченным. И хотя этим методом были успешно разделены ионы редкоземельных элементов^{37,39–42}, Джетт⁴³, сопоставив выводы гидродинамической и кинетической теорий, заключил, что «различие в подвижностях изотопических ионов чрезвычайно мало и не может быть обнаружено существующими способами». Поэтому внимание было переключено на другие процессы, и даже в 1942 г. Кендэл⁴⁴ все еще утверждал, что метод бессилен, когда речь идет о разделении изотопов.

Эти неудачи объясняются малой чувствительностью применявшегося в то время метода изотопного анализа — определения атомного веса разделяемого элемента. Изотопный эффект, конечно, имел место, но был слишком мал. Это было доказано позднее, когда общедоступными стали масс-спектрометрический и активационный методы анализа, а также начали применять радиоактивные изотопы в качестве меченых атомов: при повторении экспериментов в идентичных условиях изменение изотопного состава было не только обнаружено качественно, но и измерено количественно^{45–49}.

При разработке проблем, связанных с началом работ по созданию атомной бомбы, подробному изучению подверглись многие предложенные ранее методы разделения изотопов, в том числе и метод электромиграции. Уже в 1942 г. в США этот метод разрабатывался несколькими группами исследователей^{50–58}, однако первая публикация появилась лишь в 1946 г.⁵⁹. Позднее были опубликованы методика работы, основанная на использовании принципа противотока, и результаты экспериментов по разделению изотопов K^{60,61}, Cl⁶², Cu⁶³, U^{64,65}, а также теория процесса^{66,67}. Во время войны интерес к этому методу был проявлен и в Германии^{68–72}.

В послевоенный период разработка метода электромиграции велась в нескольких направлениях. В водных растворах противоточную электромиграцию применительно к разделению изотопов изучали в Советском Союзе^{73–84}, ФРГ^{4, 85–90}, Швейцарии^{91–100}, Западном Берлине^{27, 101–114}, Израиле^{115,116}. Совмещение электромиграции с ионным обменом в колонках, заполненных смолой, или с использованием ионообменных мембран изучали в Японии^{117–130} и в Советском Союзе^{131–137}. Электромиграцию ионов на бумажной ленте, пропитанной водным раствором соли, с использованием радиоактивных и стабильных изотопов изучали во Франции^{13, 14,138–144}.

Изучение диффузии ионов в кристаллах солей с помощью радиоактивной метки^{145–148} навело на мысль провести этот процесс при наложении постоянного электрического поля; таким образом была осуществлена электромиграция в монокристаллах или спрессованных порошках солей^{148–155}. Создание высокотемпературных топливных элементов с твердыми электролитами позволило применить их для обогащения изотопов кислорода методом электромиграции^{156–158}.

Большое внимание исследователей привлекли расплавленные соли, которые, как и водные растворы, позволяют реализовать принцип проги-

вотока и тем самым многократно увеличить эффект различия в подвижностях изотопических ионов. После успешного обогащения в 1947 г. изотопов Li и K в смеси их расплавленных хлоридов ¹⁵⁹ опубликовано более ста теоретических и экспериментальных работ по методу противоточной электромиграции в расплавленных солях: изучали разделение изотопов Li ^{20,21,159–197}, Na ^{192,198}, K ^{20,21,159,191,192,199–201}, Rb ^{179,192,200,202,203}, Cs ¹⁹², Cu ²⁰⁴, Ag ²⁰⁵, Mg ^{191,206,207}, Ca ^{21,206–214}, Sr ^{206,207}, Ba ^{206,207}, Zn ^{215,216}, Cd ^{214,217,218}, Tl ^{219–222}, Sn ^{223–225}, Pb ^{214,225–227}, U ²²⁸, Cl ^{166,167,200,229–233}, Br ^{200,234,235}. Разработанную для расплавленных солей методику использовали для изучения электромиграции в твердых солях Li ^{236–239}. Электромиграцию изотопических ионов щелочных металлов изучали также в их расплавленных нитратах, пропитывающих асбестовую ленту ^{10–14,240–243}.

В 1953 г. Хэфнер ²⁴⁴ обнаружил небольшое изменение изотопного состава Hg при пропускании тока через заполненный ртутью капилляр. Затем это явление, названное по его имени эффектом Хэфнера, кроме Hg ^{245–247} исследовали также в расплавленных Li ^{248, 249}, K ^{250–252}, Rb ^{251–254}, Zn ²⁵⁵, Cd ²⁵⁵, Ga ^{256–259}, In ^{252,258,260}, Sn ^{255,258}, Pb ²⁵⁸ и в твердом U ²⁴⁵. Оказалось, что поведение изотопических ионов в металлах и солях резко отличается. Уже один тот факт, что в металлах легкие изотопы обогащаются у анода, а не у катода, как во всех других средах, говорит о том, что перемещение ионов в металлах и солях происходит по разному механизму. Исследованию изотопных эффектов при электромиграции ионов в жидких металлах посвящено большое количество теоретических работ ^{263–277}.

III. РАЗДЕЛЕНИЕ ИЗОТОПОВ МЕТОДОМ ПРОТИВОТОЧНОЙ ЭЛЕКТРОМИГРАЦИИ

1. Принципы и феноменологическая теория метода

Основной принцип метода противоточной электромиграции заключается в том, что в разделительном аппарате создается движение электролита в направлении, противоположном движению разделяемых изотопических ионов. Скорость электролита устанавливается такой, что более быстрые легкие изотопы преодолевают противоток и накапливаются в «головном» электродном отделении и в прилегающей к нему части делительной трубки, которая соединяет оба электродные отделения, а более медленные тяжелые изотопы отмываются противотоком жидкости назад. Если разделению подвергают изотопические катионы, то головным электродным отделением в этом смысле является катодное.

При математическом описании противоточной электромиграции исходят из следующих положений ^{67, 96, 278}. Скорости v ионов, их коэффициенты диффузии D , напряженность электрического поля E в общем случае постоянны в любой точке системы в любой момент времени t . Рассматривается одномерный процесс, т. е. изменение переменных лишь вдоль координаты x , направленной по оси делительной трубки, тогда как в радиальном направлении, перпендикулярном x , все параметры неизменны. Все могущие оказаться влияние на процесс разделения факторы некинетической природы (степень диссоциации электролита, ассоциация и комплексообразование ионов, реакции, ведущие к осаждению твердой фазы или выделению газов, и т. д.) общей теорией не учитываются; если на электромиграцию накладывается один или несколько подобных процессов, это считается более сложным частным случаем и рассматривается особо. Электродные реакции считаются не влияющими на разделение изотопов, в электродных отделениях электролит полностью перемешан.

Подобная идеализация условий процесса очень упрощает решение задачи, внося лишь незначительные ошибки в окончательные результаты. Кроме того, если отвлечься от частных деталей, характерных для данного метода, то математический аппарат можно использовать для описания и других методов разделения: газовой диффузии, термодиффузии, хроматографии и т. д. Естественно, что феноменология противоточной электромиграции ионов в расплавленных солях, водных растворах, жидких металлах одинакова.

Пусть разделяемая смесь изотопов состоит из n компонентов с мольными долями $i\gamma$, тогда $\sum_i^n i\gamma = 1$. При включении тока компоненты приобретают скорости $i v$ в направлении координаты x , причем скорость каждого компонента обратно пропорциональна квадратному корню из его массы²⁷⁹. Таким образом, на хаотическое тепловое движение частиц жидкости — самодиффузию — накладывается их направленное движение в электрическом поле — электромиграция. В результате переноса компонентов вдоль делительной трубки возникает градиент их концентрации $\partial^i\gamma/\partial x$, вызывающий диффузию в направлении, обратном движению ионов. Соотношением этих двух факторов — миграцией в электрическом поле и обратной диффузией — определяется суммарный поток компонента $i\varphi$ вдоль делительной трубки:

$$i\varphi = i\gamma i v - {}^iD \frac{\partial^i\gamma}{\partial x}. \quad (1)$$

Более подвижные компоненты, преодолевая противоток жидкости, накапливаются в головном конце трубки, менее подвижные отмываются к другому концу, а так как скорость противотока равна средней скорости движения ионов, то разделяемая смесь в целом остается неподвижной относительно стенок трубы:

$$\sum_k^n k\gamma^k v = 0, \quad (2)$$

и происходит перераспределение концентраций компонентов вдоль делительной трубы со скоростями:

$$i v = \sum_k^n k\gamma (i v - k v). \quad (3)$$

Из условия непрерывности составляется дифференциальное уравнение процесса противоточной электромиграции:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^i\gamma}{\partial t} &= - \frac{\partial^i\varphi}{\partial x} = - \sum_k^n (i v - k v) \frac{\partial^i\gamma^k}{\partial x} - \\ &- \sum_k^n i\gamma^k \gamma \frac{\partial (i v - k v)}{\partial x} + {}^iD \frac{\partial^{2i}\gamma}{\partial x^2}. \end{aligned} \quad (4)$$

Так как напряженность электрического поля и скорости компонентов всюду постоянны, второе слагаемое в правой части равно нулю. Для учета неизбежного перемешивания жидкости в ячейке в результате конвекции и электроосмоса вместо коэффициентов молекулярной диффузии iD полезно ввести эффективный коэффициент диффузии, или коэффициент перемешивания $D' > {}^iD$, тогда отпадает необходимость различать коэффициенты диффузии разделяемых компонентов, и уравнение (4)

получает более простой вид:

$$\frac{\partial^i \gamma}{\partial t} = - \sum_k^{n_i} (v^i - v^k) \frac{\partial^i \gamma^k}{\partial x} + D' \frac{\partial^{i+1} \gamma}{\partial x^2}. \quad (5)$$

Для системы n компонентов таким образом составляется система из n дифференциальных уравнений типа (5), которые взаимно зависимы. Способа решения системы в общем виде не найдено, поэтому используют упрощающие искусственные приемы.

Обычно рассматривается частный случай реальной n -компонентной системы — бинарная смесь изотопов, а так как для описания процесса разделения изотопов многоизотопных элементов может быть использована двухкомпонентная модель²⁸⁰, то метод решения, видимо, пригоден и в общем случае. Обозначив легкий и тяжелый компоненты индексами «л» и «т», получаем: $v^t = 1 - v^l$, $v^l \equiv v$, $v^t - v^l = \Delta v$, и уравнение (5) принимает вид^{74, 281}:

$$\frac{\partial \gamma}{\partial t} = - \Delta v (1 - 2\gamma) \frac{\partial \gamma}{\partial x} + D' \frac{\partial^2 \gamma}{\partial x^2} \quad (6)$$

Можно также предположить^{8, 282}, что все изотопы разделяемой смеси, кроме одного, настолько редки, что их мольные доли в любой момент остаются очень малыми, тогда система распадается на n независимых уравнений. В частности при $\gamma \ll 1$ вместо (6) получается линейное дифференциальное уравнение:

$$\frac{\partial \gamma}{\partial t} = - \Delta v \frac{\partial \gamma}{\partial x} + D' \frac{\partial^2 \gamma}{\partial x^2} \quad (7)$$

Способ решения уравнения типа (7) нашли Мейзон и Уивер²⁸³ при изучении распределения в поле силы тяжести мелких частиц, взвешенных в жидкости. Константинов и Фикс⁷⁴ предложили его решение непосредственно для метода противоточной электромиграции. Решение уравнения (6) в общем виде впервые дал Мажумдар²⁸⁴ при разработке теории термодиффузационной колонки. Общий принцип решения таких уравнений, который в дальнейшем использовался всеми авторами, заключается во введении безразмерных переменных:

$$\xi = \frac{\Delta v}{D'} x, \quad \tau = \frac{(\Delta v)^2}{D'} t \quad (8)$$

физический смысл которых соответствует координате вдоль делительной трубки и времени, выраженным через рабочие характеристики процесса Δv и D' . Например, подстановка (8) в (6) и замена переменных:

$$\gamma = \frac{1}{2} + \frac{1}{q} \frac{\partial q}{\partial \xi}, \quad (9)$$

где q — некоторая функция^{281, 284}, дает уравнение вида:

$$\frac{\partial q}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 q}{\partial \xi^2}, \quad (10)$$

метод решения которого хорошо известен.

Решения уравнений типа (6), (7) и (10) опубликованы для ряда конкретных случаев противоточной электромиграции. Если соль, в состав которой входят разделяемые изотопы, находится целиком внутри делительной трубки и с обеих сторон ограничена другими солями, то такая система моделируется задачей о трубке конечной длины L , закрытой с обеих сторон^{67, 74, 265, 266, 293, 284}. Начальное условие отражает

равномерное распределение компонентов по всей длине зоны разделения в пределах $0 \leq x \leq L$ при $t = 0$, а граничные условия соответствуют тому факту, что разделяемые компоненты в течение всего эксперимента не выходят за пределы зоны разделения, т. е. их потоки на обеих границах зоны равны нулю, что можно записать, например, таким образом;

$$\gamma(x, 0) = \gamma_0, \quad \varphi(0, t) = 0, \quad \varphi(L, t) = 0, \quad (11)$$

где γ_0 — мольная доля рассматриваемого компонента в исходной изотопной смеси.

Если зона разделения граничит с одной стороны с другой солью внутри делительной трубки, а с другой стороны распространяется на электродное отделение достаточно большого объема, то ее моделью может служить задача о трубке конечной длины с одним закрытым концом и резервуаром бесконечно большой емкости на другом конце^{246, 284} или задача о трубке полубесконечной длины с одним закрытым концом^{67, 74, 265, 266, 281, 282}. В такой системе второе граничное условие определяется равенством изотопного состава соли исходному в точке с координатой $x = L$ или соответственно $x = \infty$ в любой момент времени t .

Если зона разделения занимает всю делительную трубку и с одной стороны оканчивается электродным отделением малой емкости (из которого можно отбирать обогащенный продукт), а с другой стороны соединяется, как и в предыдущем случае, с электродным отделением большого объема, то моделью служит задача о трубке полубесконечной длины с резервуаром конечного объема на одном конце^{67, 285}. В такой системе начальное и граничные условия не отличаются от условий предыдущей системы с тем, однако, уточнением, что равенство потока компонента нулю имеет место в точке с координатой $x = -L'$:

$$\gamma(x, 0) = \gamma_0, \quad \varphi(-L', t) = 0, \quad \gamma(L, t) = \gamma_0 \quad (12)$$

где $L' = V/A$ — приведенная длина резервуара (электродного отделения), имеющего объем V конечной величины, A — площадь сечения делительной трубки (если трубка заполнена насадкой, то имеется в виду площадь свободного сечения). Этими задачами практически исчерпываются все реальные случаи разделения изотопов в электромиграционной ячейке.

В общем случае решение дифференциального уравнения находится в виде более или менее быстро сходящегося ряда, пригодного для практических расчетов:

$$\gamma = \gamma_0 f(\xi, \lambda, \eta, \tau), \quad (13)$$

где ξ и τ определяются формулами (8), а λ и η — также безразмерные переменные, физический смысл которых соответствует длине делительной трубки и приведенной длине резервуара:

$$\lambda = \frac{\Delta v}{D'} L, \quad \eta = \frac{\Delta v}{D'} L' \quad (14)$$

Например, для трубки конечной длины с резервуаром на конце решение имеет вид⁶⁷:

$$\gamma = \gamma_0 \exp \xi - \frac{8}{\lambda} \gamma_0 \left(\exp \frac{\xi - \lambda}{2} \right) \sum_{s=0}^{\infty} \frac{\operatorname{sh} \frac{r_s \lambda}{2} \operatorname{sh} \frac{r_s \xi}{2} \exp \left[-\frac{1}{4} (1 - r_s^2)^2 \tau \right]}{\frac{2}{\lambda} - 1 + r_s + \frac{2}{\lambda} \frac{\eta}{2} \left(1 + \frac{\eta}{2} \right) (r_s^2 - 1)} \frac{\frac{\eta}{2} \left(1 + \frac{\eta}{2} \right) (r_s^2 - 1)}{\left(1 + \frac{\eta}{2} \right)^2 - \eta^2 \frac{r_s^2}{4}}, \quad (15)$$

где r — корни уравнения:

$$\operatorname{th} \frac{r\lambda}{2} = \frac{r \sqrt{\pi}}{1 + \frac{\eta}{2}(1 - r^2)} \quad (16)$$

Уравнение (15) позволяет рассчитать распределение изотопных компонентов вдоль трубки в любой момент времени. Аналогичного вида решения получаются и для других перечисленных выше задач. В качестве переменной, относительно которой ищется решение дифференциального уравнения, вместо мольной доли γ компонента изотопной смеси иногда удобно выбрать²⁸¹ коэффициент разделения двух изотопов:

$$S = \frac{\gamma(1 - \gamma_0)}{\gamma_0(1 - \gamma)} \quad (17)$$

Выражение (17) записано для бинарной смеси. Если элемент состоит из более чем двух изотопов, то для любой пары изотопов коэффициент разделения является линейной функцией разности их масс^{215–217, 226, 246}.

Способ расчета коэффициентов разделения для любых пар изотопов, если известна величина S для какой-либо одной пары изотопов этой смеси, приводится в работе²⁸⁰. Для S находят решения, близкие по виду к выражению (15).

Исследование выражений типа (15) дает теоретическое описание поведения изотопной смеси в процессе разделения. На рис. 1 показан

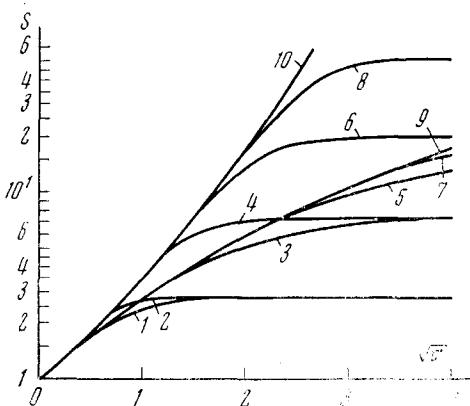


Рис. 1. Зависимость коэффициента разделения S от времени t для делительных трубок разной длины λ при различной исходной мольной доле γ_0 обогащаемого изотопа²⁸¹. Параметры кривых: 1 — $\lambda=1$, $\gamma_0=0$; 2 — $\lambda=1$, $\gamma_0=1$; 3 — $\lambda=2$, $\gamma_0=0$; 4 — $\lambda=2$, $\gamma_0=1$; 5 — $\lambda=3$, $\gamma_0=0$; 6 — $\lambda=3$, $\gamma_0=1$; 7 — $\lambda=4$, $\gamma_0=0$; 8 — $\lambda=4$, $\gamma_0=1$; 9 — $\lambda=\infty$, $\gamma_0=0$; 10 — $\lambda=\infty$, $\gamma_0=1$

пример такого поведения в делительных трубках различной длины, закрытых на одном конце и соединенных на другом с бесконечно большим резервуаром²⁸¹; дается зависимость S от \sqrt{t} при разных значениях приведенной длины трубы λ . Видно, что сначала процесс обогащения идет по кривой, близкой к параболе (Брейт и Фридман⁶⁷ подтвердили это численными расчетами), а затем асимптотически приближается к горизонтальной прямой — достигается стационарное состояние.

При малых t кривая описывается простым выражением²⁸¹:

$$S = e^{2\sqrt{t}/\pi} \quad (18)$$

т. е. в начале процесса разделение изотопной смеси не зависит от длины делительной трубы; это справедливо при условии $L \geq 1,8 D' \ln S / |\Delta v|$. Таким образом для малых t в формулах типа (15) можно положить $\lambda = \infty$, что сильно упрощает расчеты.

Из рис. 1 видно, что скорость разделения изотопов начинает уменьшаться тем раньше, чем меньше λ , т. е. чем короче делительная трубка. Если вместо закрытого конца трубка имеет резервуар ограниченного объема, то уменьшается общая скорость разделения, т. е. соответствующая кривая $S - \sqrt{\tau}$ больше наклонена к оси абсцисс по сравнению с кривой на рис. 1: например⁶⁷, при $\tau = 0,002$ скорость накопления обогащаемого изотопа в резервуаре уменьшается для $\eta = 0,1$ в 3 раза, а для $\eta = 1$ в 10 раз по сравнению с $\eta = 0$.

Интересной особенностью является зависимость S от содержания обогащаемого изотопа в исходной изотопной смеси: на рис. 1 это проявляется в «раздвоении» кривых $S - \sqrt{\tau}$ при достаточно больших τ , но когда система еще далека от стационарного состояния. При прочих равных условиях заданное значение S достигается тем быстрее, чем богаче исходная смесь обогащенным изотопом^{281, 282}; например, для достижения $S = 10$ при $\gamma_0 = 1$ нужно в 3 раза меньше времени, чем при $\gamma_0 = 0$. Очевидно, что здесь рассматриваются предельные случаи изотопного состава смеси, ибо в реальных объектах $0 < \gamma_0 < 1$.

«Среднее время» установления стационарного состояния t_s определяется выражением⁷⁴:

$$t_s = \frac{L^2}{\left(\pi_2 + \frac{\lambda^2}{4}\right) D'}, \quad (19)$$

а так как на опыте $\frac{\lambda}{2} \ll \pi$, то^{68, 74} $t_s = L^2/\pi^2 D'$; фактически стационарное состояние устанавливается^{74, 246} за время $t \approx 4t_s$. Максимально достижимый коэффициент разделения в стационарном состоянии определяется только длиной трубки²⁸¹:

$$S_{\text{стаци}} = e^\lambda. \quad (20)$$

Выражения (18) и (20) справедливы для безотборного режима. Если из головного конца ячейки отбирается обогащенный материал со скоростью p , см³/сек, то коэффициент разделения S_p дается выражением⁹⁶:

$$\ln \frac{S_p}{S} = - \frac{v_p}{v_{\text{пр}}} (S - 1) \frac{\gamma(0, t)}{\gamma(L, t)}, \quad (21)$$

где $v_p = p/A$ — скорость отбора, см/сек, $v_{\text{пр}}$ — скорость противотока электролита в делительной трубке, $\gamma(0, t)$ и $\gamma(L, t)$ — мольные доли обогащаемого изотопа в момент отбора t в головном и противоположном концах делительной трубки. Интегрированием уравнения переноса при непрерывном отборе:

$$v_p \gamma_p = v' \gamma - D' \frac{d\gamma}{dx}, \quad (22)$$

где γ_p — мольная доля изотопа в продукте, а скорость отбора изотопа связана с его фактической скоростью v' вдоль делительной трубки (т. е. v' — скорость электромиграции минус скорость обратной диффузии) соотношением:

$$v_p = v' \gamma + (v' + \Delta v') (1 - \gamma) \quad (23)$$

(очевидно, что $\Delta v' = \Delta v$), Клемм¹⁶⁷ получил выражение:

$$L = \frac{D'}{2\Delta v} \sqrt{\frac{v_p \gamma_p}{b^2 + \frac{v_p \gamma_p}{\Delta v}}} \ln \left[\frac{\gamma_p - b - \sqrt{b^2 + \frac{v_p \gamma_p}{\Delta v}}}{\gamma_p - b + \sqrt{b^2 + \frac{v_p \gamma_p}{\Delta v}}} \cdot \frac{\gamma_0 - b + \sqrt{b^2 + \frac{v_p \gamma_p}{\Delta v}}}{\gamma_0 - b - \sqrt{b^2 + \frac{v_p \gamma_p}{\Delta v}}} \right], \quad (24)$$

где $b = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{v_p}{\Delta v} \right)$. Подставляя в (24) выбранные значения γ_p и v_p , а также значения Δv и D' , определяемые реальными условиями проведения процесса, можно найти длину трубы L , которая необходима для отбора продукта, обогащенного до γ_p , со скоростью v_p .

Накопление обогащаемого изотопа происходит быстрее всего при безотборном режиме у закрытого конца делительной трубы или — несколько медленнее — в резервуаре небольшого объема. В прилегающей области трубы содержание изотопа со временем также растет, но заданная величина S здесь достигается с некоторым запозданием и тем большим, чем дальше от конца трубы находится данная точка. Иными словами, область обогащения постепенно распространяется от конца трубы к ее середине и за время $t_{1/2} = L^2/\pi D'$ достигает средней точки трубы²⁷⁰; одновременно в другой половине трубы идет процесс обеднения смеси этим изотопом. Распределение изотопов в момент t вдоль трубы дается выражениями типа (15). В частности, в стационарном состоянии:

$$\gamma(\xi, \infty) = \gamma_0 e^{\xi} \quad (25)$$

Легко видеть, что формула (20) является частным случаем формулы (25).

К моменту времени t область обогащения распространяется от конца трубы на расстояние^{281, 282}:

$$x' = \sqrt{\pi D' t}, \quad (26)$$

если трубка не имеет резервуара в головном конце. Наличие резервуара приведенной длины L' мало сказывается²⁸⁵ на величине x' , которая остается пропорциональной выражению $\sqrt{D' t}$; коэффициент пропорциональности равен $\sqrt{\pi} = 1,77$ при $L' \ll \sqrt{D' t}$ и $8/3\sqrt{\pi} = 1,5$ при $L' \gg \sqrt{D' t}$.

При разложении выражения (18) в ряд и отбрасывании членов выше первого порядка для малых t получается соотношение²⁷⁸:

$$\gamma = \gamma_0 \left(1 + 2 \frac{\Delta v}{v} \cdot \frac{vt}{\sqrt{\pi D' t}} \right) \quad (27)$$

где v — средняя скорость ионов разделяемого элемента в электрическом поле напряженностью E . Таким образом, в начальной стадии процесса накопленное по сравнению с исходным количество изотопа $N(\gamma - \gamma_0)$, где N — общее количество грамм-эквивалентов элемента в области обогащения x' , пропорционально пути миграции vt и обратно пропорционально пути диффузии $\sqrt{\pi D' t}$.

Величина $\Delta v/v$ в формуле (27) — относительная разность скоростей миграции разделяемых изотопических ионов — не зависит от рабочих параметров процесса и связана непосредственно с механизмом разделения. Эта величина характеризует теоретическую эффективность противоточной электромиграции и определяет однократный коэффициент разделе-

ния этим методом:

$$1 + \frac{\Delta v}{v} = 1 + \frac{\Delta w}{w} = 1 + \epsilon = \alpha, \quad (28)$$

где $w = v/E$ — подвижность ионов, т. е. их скорость в электрическом поле $E = 1 \text{ в/см}$.

Выражение коэффициента обогащения ϵ через относительную разность подвижностей изотопических ионов $\Delta w/w$, а не их скоростей $\Delta v/v$ исключает необходимость учитывать влияние переменной величины E и позволяет отнести объективную характеристику метода ϵ к стандартным условиям. С этой точки зрения, еще более полезной характеристикой метода является предложенный Клеммом^{68, 282} масс-эффект:

$$\mu = \frac{\Delta w / \Delta m}{w / m}, \quad (29)$$

где $\Delta m = {}^j m - {}^k m$, $m = \frac{1}{2} ({}^j m + {}^k m)$, позволяющий оценить эффективность

метода независимо от того, на сколько атомных единиц массы различаются разделяемые изотопы j и k . Если j и k — соответственно легкий и тяжелый изотопы, то $\Delta w = {}^j w - {}^k w > 0$, а $\Delta m = {}^j m - {}^k m < 0$, поэтому масс-эффект всегда принимает только отрицательные значения.

Из формул (26) и (27) с учетом количества электричества, перенесенного через сечение делительной трубки за время t :

$$Q = \frac{NF}{x'} vt, \quad (30)$$

где F — число Фарадея, получается выражение для относительной разности подвижностей двух изотопов²⁸²:

$${}^{jk}\epsilon = \frac{\Delta {}^{jk}w}{w} = - \left(\frac{{}^j\gamma}{{}^j\gamma_0} - \frac{{}^k\gamma}{{}^k\gamma_0} \right) \frac{FN}{Q}. \quad (31)$$

Методика оценки точности расчета ϵ по формуле (31) изложена в работах^{8, 192}. Формула (31) легко преобразуется к виду, удобному для практического расчета масс-эффекта²⁰⁰:

$$\mu = \frac{Fz}{MQ} \cdot \frac{m}{\Delta m} \cdot \frac{1}{\gamma_0 (1 - \gamma_0)} \sum_r G_r (\gamma_r - \gamma_0), \quad (32)$$

где z — валентность разделяемых изотопических ионов, M — молекулярный вес соли, r — номер пробы, на которые разрезают делительную трубку после прекращения электролиза и затвердевания расплава (см. раздел III, 2), G_r — вес соли в пробе r ; суммирование ведется по всем пробам r , в которых изотопным анализом обнаружено обогащение данного изотопа. Формула (32) применима для элементов, состоящих из двух изотопов. Если элемент состоит из n изотопов, то для j -го и k -го изотопов масс-эффект можно рассчитать по формуле²¹⁴:

$${}^{jk}\mu = \frac{Fz}{MQ {}^j \gamma_0} \cdot \frac{m}{\Delta m} \sum_r \frac{G_r ({}^{jk}R_r - {}^{jk}R_0)}{\sum_i {}^{ik}R_r}, \quad (33)$$

где ${}^{ik}R_r = ({}_j\gamma / {}^k\gamma)_r$ — отношение содержания этих изотопов в пробе r ,

$$m = \sum_i {}^i \gamma_0 {}^i m — атомный вес элемента.$$

Коэффициенты разделения общий S и однократный α связаны соотношением:

$$S = \alpha^q \quad (34)$$

где q — число теоретических тарелок, реализуемых в области обогащения. Функция q в уравнении (9) имеет именно этот физический смысл. Величины x' и q связаны между собой через высоту эквивалентной теоретической тарелки:

$$h = \frac{x'}{q} \quad (35)$$

По Вестхаверу⁶⁶, физический смысл h применительно к противоточной электромиграции — это такой отрезок длины делительной трубки, на котором изотопное отношение $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ изменяется в q раз. В работе⁶⁶ подробно рассматриваются способы теоретической оценки значений h и D' . Практический расчет величины h можно вести, пользуясь данными, полученными по достижении стационарного состояния. Так как α очень мало отличается от единицы, то из формулы (34) следует: $\ln S = q \ln(1 + \epsilon) = q\epsilon$; подставив отсюда значение q в (35) для условий стационарного состояния, получим:

$$h = \frac{L\epsilon}{\ln S_{\text{стаци}}} \quad (36)$$

Из формул (14) и (20) $L/\ln S_{\text{стаци}} = D'/\Delta v$; подстановка этого выражения в (36) дает:

$$h = \frac{D'\epsilon}{\Delta v} = \frac{D'}{v} \quad (37)$$

т. е. высота эквивалентной теоретической тарелки тем меньше, чем меньше D' и чем больше скорость миграции ионов в делительной трубке.

2. Аппаратура и методика работы в лабораторных условиях

Типичные конструкции ячеек для осуществления процесса электромиграции в лабораторных условиях показаны на рис. 2. Ячейка изготавливается из кварца или жаростойкого стекла (вайкор, супремакс, пирекс), выбор материала зависит от рабочей температуры и агрессивности расплавленной соли. Основной частью ячейки является цилиндрическая вертикальная (рис. 2, а, б, г) или U-образная (рис. 2, в) делительная трубка. Для лучшей организации противотока и обеспечения более высокой плотности тока, переносимого обогащаемым изотопом, предложено^{192, 203} применять конические делительные трубы; при этом эффективность разделения изотопов увеличивается, если $\sqrt{r_1 \cdot r_2} < r$, где r_1 и r_2 — радиус верхней и нижней частей конической трубы, а r — радиус цилиндрической трубы того же объема.

Для предотвращения перемешивания расплава конвекционными потоками делительную трубку заполняют насадкой, которая должна удовлетворять следующим требованиям: механическая и термическая устойчивость, химическая стойкость относительно расплавленной соли, возможно более высокая теплопроводность. В качестве материала насадки обычно используют молотое стекло или кварц, из которых изготовлена сама ячейка, а также алунд, стеатит, окись циркония, циркон, цирконий-фосфат. Насадка перед заполнением делительной трубы должна быть

тщательно очищена от следов органических соединений и зерен металлов, для чего ее кипятят в кислотах или прогревают в токе хлора, моют водой и высушивают. Свободный объем заполненной насадкой делительной трубки составляет 35—45% от объема пустой трубки и зависит от однородности частиц по форме и размерам, но не от их крупности. «Электрическое свободное пространство» составляет 70—80% от геометрического, так как ионы вынуждены двигаться не по прямой а по порам между зернами насадки («лабиринтный эффект»); например, в прокаленном асбесте путь ионов возрастает в среднем в 1,3 раза по сравнению

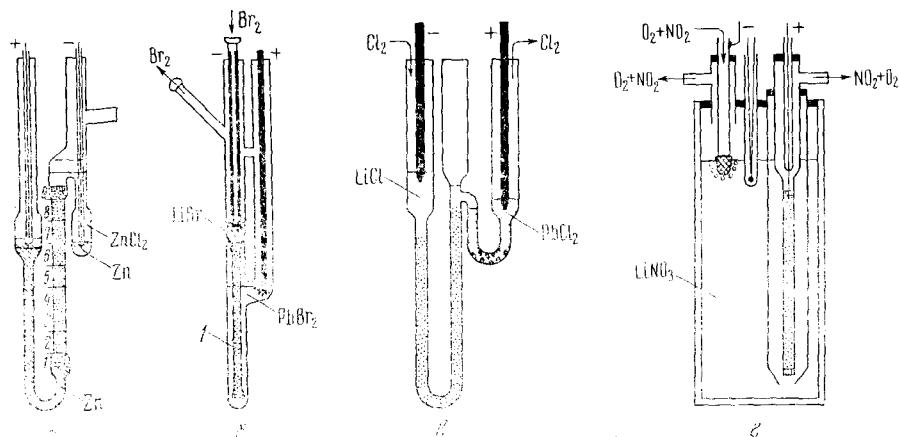


Рис. 2. Конструкции ячеек, используемых в методе противоточной электромиграции:
а — ячейка ⁸ для обогащения ³⁵Cl в расплавленном ZnCl₂, 1—9 — номера проб, на которые после опыта разрезали делительную трубку для химического и изотопного анализа; б — ячейка ¹⁶⁴ для обогащения ⁷Li в расплавленном LiBr, 1 — граница между LiBr и PbBr₂; в — ячейка ¹⁶² для обогащения ⁷Li в расплавленном LiCl; г — ячейка ¹⁹² для обогащения ⁷Li в расплавленном LiNO₃

с расстоянием между электродами по прямой ¹⁴. Эффективность разделения компонентов смеси не зависит от материала насадки, но становится тем выше, чем мельче ее зерна. Поскольку при температуре эксперимента плотность насадки может оказаться сравнимой с плотностью расплава, то для предотвращения всплыивания насадки, а также ее разрыхления выделяющимися из расплава газами и образования продольных каналов ее помещают между пористыми стеклянными или кварцевыми фильтрами — фриттами, — впаянными с обоих концов делительной трубки. Детали конструкции ячеек и роль насадки подробно обсуждаются Лунденом ⁸. Теоретический анализ гидродинамического течения электролита через делительную трубку с насадкой и влияния различных факторов на коэффициент разделения провел Вестхавер ⁶⁶.

Для работы с расплавленными солями предложена и изучена также принципиально иная конструкция ячейки ²⁰: горизонтальная делительная трубка без насадки разделяется фиттами на ряд последовательных камер, в которых расплав свободно перемешивается (рис. 3). Преимущества такой конструкции применительно к водным растворам рассмотрены в работах ^{27, 91—93}, полученные там выводы справедливы и для расплавленных солей.

В делительной трубке во время электролиза происходит интенсивное перемещение частиц жидкости. Результатом является смещение уровней расплава в электродных отделениях относительно их исходного положения (рис. 2, а), при этом возможен даже разрыв контакта между солью

и анодом¹⁶³. Для регулирования уровней расплава в электродных отделениях используют различные приемы: добавление исходной соли в анодное отделение и слив избытка расплава из катодного^{200, 219, 233}, создание избыточного давления в катодном отделении с помощью инертного газа^{160, 214} и т. д. При правильно выбранной плотности тока и отсутствии нарушений в насадке смешения электролита относительно ячейки не наблюдается, хотя разделение компонентов смеси как результат взаимного перемещения частиц происходит непрерывно. В этом заключается одно из преимуществ противоточного метода по сравне-

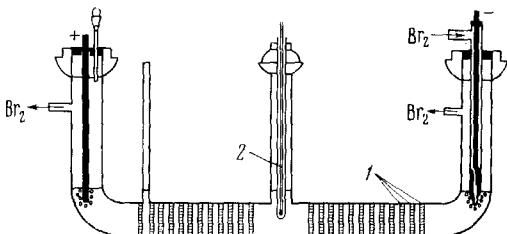


Рис. 3. Схема горизонтальной ячейки²⁰ без насадки, 1 — пористые диски, спеченные из стеклянного порошка, 2 — термопары

нию с методом перемещения зоны, например, при электрофорезе на бумажной подложке: при небольшом расстоянии между электродами разделяемые частицы, преодолевая противоток электролита, проходят очень большой путь, чем обеспечиваются высокие коэффициенты разделения. Так, в эксперименте с CdCl_2 при длине трубки $\sim 20 \text{ см}$ смещение катионов относительно анионов было оценено²¹⁷ равным 3 м, а в длительном опыте с TiCl_3 — порядка 18 м²¹⁹.

Процесс электромиграции необходимо организовать таким образом, чтобы разделяемые компоненты не уходили из зоны разделения, например, в результате электродных реакций. Это обеспечивается двумя способами. Первый заключается в нейтрализации продуктов электродной реакции и регенерировании исходной соли в электродном отделении. В расплавленных галогенидах выделяющиеся на катоде металлы непрерывно окисляются газообразным хлором или парами брома или иода в токе аргона, которые подаются в катодное отделение через специальную трубку или через полый катод (разработке катода посвящены специальные исследования^{8, 20, 163, 184}); в расплавленных нитратах для этого применяют ток газов NO_2 , $\text{NO}_2 + \text{O}_2$ или паров дымящей HNO_3 . Количество подводимых окисляющих газов всегда должно быть значительно больше стехиометрического, чтобы обеспечить насыщение ими расплава в катодном отделении, иначе агрессивные металлы, особенно щелочные, быстро выведут из строя электроды и стенки ячейки. В результате многочисленных экспериментов наиболее коррозионностойкими материалами для катодов признаны графит и карборунд — для галогенидов; алюминий и нержавеющая сталь — для нитратов, а для анодов уголь и графит — для галогенидов; платина — для нитратов; золотые аноды использовались в работе с сульфатами^{193, 236—238}. Данные по устойчивости различных материалов в расплавленных солях и металлах сопоставлены в работе²⁸⁶ и в справочных таблицах²⁸⁷.

При разделении изотопических анионов можно использовать аноды из расплавленных металлов свольфрамовой проволокой в качестве токоподводящего электрода. Так, при разделении изотопов хлора^{9, 229, 230} жидкий Рb или Zn растворяется, образуя соответствующий хлорид, и хлор, таким образом, не уходит из зоны разделения, а у границы соли и металла постепенно идет обогащение легкого изотопа³⁵Cl. Тот же

прием использован при разделении изотопов брома²³⁴, ²³⁵. Если при этом на катоде идет противоположная реакция выделения металла из соли, то расплавленная соль остается зажатой между двумя зонами жидкого металла — катодной и анодной, и единственным видимым результатом процесса является перенос металла из анодного в катодное отделение (рис. 2, а), а процесс разделения изотопов внешне никак не проявляется. Иногда при разделении изотопов щелочных металлов в качестве катодов также использовали жидкие металлы: Pb, Zn, Hg⁸, ¹⁹³, но при этом происходило восстановление щелочного металла и образование его сплава с металлом катода, в результате ионы необратимо удалялись из зоны разделения и в дальнейшем процессе уже не участвовали. Этот процесс детально исследовал Лунден²³⁸, ²⁸⁸, ²⁸⁹.

Второй способ удержания компонентов смеси в зоне разделения состоит в том, что всякий контакт разделяемых частиц с электродом вообще исключается. Для этого между рабочей солью и электродом помещают зону вспомогательной соли, имеющей общий с рабочей солью противоположно заряженный ион (рис. 2, б). Между двумя солями образуется резкая граница, особенно хорошо заметная, когда контактирующие соли разного цвета или имеют достаточно различающиеся коэффициенты преломления. Порядок расположения солей в делительной трубке определяется соотношением их плотностей при температуре опыта (более плотная соль во избежание механического перемешивания должна быть ниже границы, этим в основном определяется выбор формы делительной трубки) и подвижностей неодинаковых ионов (например, соль с более подвижными катионами должна находиться ближе к катоду). Общий для обеих солей ион свободно проходит через границу, а для неодинаковых ионов граница является естественной преградой: действительно, чем больше подвижность ионов соли, тем выше ее электропроводность и тем меньше напряженность электрического поля по ту сторону границы, где находится данная соль; поэтому когда «чужой» ион, имеющий, например, меньшую подвижность, проникает через границу в зону, занимаемую данной солью, он сразу начинает двигаться со скоростью меньшей, чем в «своей» соли, отстает от ионов данной соли и возвращается через границу обратно. Однако при небольших различиях в подвижностях ионов контактирующих солей такой механизм оказывается недостаточно действенным, и граница между солями остается размытой, «диффузной». При необходимости рабочую соль можно ограничить другими солями с обеих сторон; требования к соотношению между плотностями и электропроводностями должны выполняться для пар солей, образующих обе границы. Условия возникновения и поведения границы между расплавленными солями рассмотрены в работе¹⁶⁵. Граница является отличным индикатором перемещения солей вдоль делительной трубки и часто используется для измерения различных характеристик исследуемых солевых систем.

Заполнение ячейки солями проводят с особыми предосторожностями: в делительной трубке не должно оставаться пузырьков воздуха или других газов; гигроскопичные соли в процессе заполнения должны поглощать как можно меньше влаги; свободная поверхность расплавленных металлических электродов не должна окислиться до установления контакта с расплавленной солью. Поэтому процесс заполнения ведут под вакуумом или в атмосфере инертного газа; исходное положение зоны рабочей соли в делительной трубке при необходимости регулируют, создавая разность давлений газа в электродных отделениях.

Выбор условий электролиза диктуется целями эксперимента. Конструкция печи должна обеспечивать возможно более равномерное тепло-

вое поле внутри нее и его постоянство во времени. Минимальная рабочая температура определяется температурой плавления наиболее тугоплавкой из используемых солей, максимальная — летучестью солей и температурой начала размягчения стекла, из которого изготовлена ячейка. Практически не удается избежать градиента температуры вдоль ячейки по вертикали, особенно если делительная трубка не погружена в расплав, а находится в воздухе; кроме того, из-за выделения джоулем тепла в трубке возникает радиальный градиент температуры: специальными измерениями установлено²³¹, что перепад температур между центром трубы и ее внешней стенкой может достигать в отдельных случаях 200°. Напряженность электрического поля в делительной трубке стремится создать возможно более высокую, однако всегда существует верхний предел силы тока, зависящий от теплопроводности используемых солей и материалов ячейки: при слишком большой плотности тока внутри насадки возникают области местного перегрева, которые могут вызвать серьезные нарушения процесса вплоть до необходимости прекращения опыта. При измерении электротранспортных характеристик солей продолжительность опыта обычно составляет несколько суток, а при работе с солями лития достаточно 10—12 часов, чтобы при современных средствах анализа измерить изотопные эффекты. В то же время разработаны надежные средства контроля и автоматического управления процессом, позволяющие вести его непрерывно в течение нескольких месяцев или лет в целях получения необходимого количества обогащенного материала.

Контроль за ходом процесса электромиграции осуществляют с помощью электроизмерительных приборов, а также визуально, следя за тем, чтобы в ячейке не создавалось видимых нарушений (удобным показателем стабильности процесса часто является неподвижное положение границы между солями в делительной трубке), для чего ячейку помещают в вертикальную трубчатую электропечь из прозрачного плавленого кварца. Результаты разделения компонентов определяют, изучая их распределение вдоль трубы после опыта. Для этого остывшую делительную трубку разрезают на пробы длиной 1—1,5 см и проводят химический и изотопный анализ каждой пробы. Иногда наблюдают за процессом накопления изотопа в электродном отделении, отбирая оттуда пробы расплавленной соли через определенное время и анализируя ее.

3. Экспериментальные условия и результаты разделения изотопов

В табл. 1 сопоставлены данные по всем опубликованным системам расплавленных солей, в которых изучали процесс противоточной электромиграции; для сравнения приводятся также некоторые данные по электромиграции в твердых солях, водных растворах и жидких металлах.

При сопоставлении приведенных в табл. 1* значений масс-эффекта можно сделать следующие выводы. Величина μ для изотопов одного элемента зависит от среды, в которой проводят процесс электромиграции: в твердых и расплавленных солях $\mu \sim 10^{-2}$; в водных растворах μ , как правило, в 3—5 раз меньше, чем в расплавах (для изотопов U в растворах μ больше, чем в расплавах, видимо, за счет наложения изотопного эффекта обмена между различными типами частиц в растворе); в жидких металлах $\mu \sim 10^{-5}$, в твердых металлах μ имеет ис-

* В конце табл. 1 на стр. 439 даны примечания, разъясняющие ее построение.

чезающе малую величину. Ясно, что металлы как среда для практического разделения изотопов интереса не представляют. Твердые соли, по-видимому, тоже не найдут применения, ибо невозможно организовать противоточный процесс (см., однако, работы^{156—158}). Растворы солей в воде и других растворителях постоянно привлекают внимание удобством и безопасностью обращения с ними и простотой аппаратуры, но существенным недостатком является значительный расход энергии на «бесполезный» перенос вместе с ионами их сольватных оболочек. Расплавленные соли, таким образом, оказываются наиболее подходящей средой для разделения изотопов электромиграцией ионов.

Несмотря на ряд экспериментальных трудностей (высокая температура, ограниченный выбор материалов, устойчивых к корродирующему действию расплавов, отсутствие у ряда элементов солей с достаточно высокой электропроводностью и не испытывающих термического разложения) электромиграция в расплавленных солях имеет явные преимущества: максимальные значения μ ; гораздо более широкий температурный интервал существования солей в жидком состоянии, что позволяет не прибегать к искусенному охлаждению делительной трубы (при работе с водными растворами это необходимо во избежание их закипания), а с другой стороны, джоулево тепло, выделяющееся при прохождении тока через расплав, вносит существенный вклад в тепловой баланс и может полностью исключить необходимость дополнительного нагрева расплава¹⁶⁷; в расплавленных солях гораздо легче обеспечить противоток электролита, чем в растворах; расплавленные соли — жидкости с максимальной концентрацией разделяемых изотопов (не считая жидких металлов), что обеспечивает больший выход продукта при тех же размерах аппаратуры.

4. Разделение изотопов на установках крупных масштабов

В лабораторных устройствах, где при работе с малыми количествами вещества энергетические затраты невелики, стремятся добиться максимального обогащения за возможно более короткий срок, чем и определяется конструкция ячеек и выбор условий эксперимента. При организации крупномасштабного производства приходится решать большой комплекс инженерных проблем, рассмотрение которых не входит в нашу задачу, а также проблемы экономики. В настоящем разделе мы остановимся лишь на нескольких принципиальных вопросах.

Конструкция промышленных установок близка к показанной на рис. 2, г: в ванну с расплавленной солью опущены вертикальные делительные трубы, в которые сверху вставлены электроды. Преимущества такой конструкции¹⁹²: делительную трубку можно перемещать в вертикальном направлении и тем самым контролировать противоток электролита (например, при очень плотной насадке — диаметр зерен меньше 0,1 мм — скорость течения расплава в трубке уменьшается настолько, что его уровень в анодном отделении трубы должен быть на 3—5 см ниже уровня расплава в ванне для создания дополнительного гидростатического напора); из-за интенсивной конвекции в ванне градиент температуры вдоль делительной трубы становится пренебрежимо малым; делительные трубы легко заменямы и прости по конструкции. Однако существенным недостатком является неизбежность диффузии ионов через стенки делительной трубы, усиливаемая электрическим полем (прямым подтверждением такого процесса являются эксперименты Поли¹⁰¹), что может значительно снизить эффект разделения изотопов или даже свести его к нулю, поэтому выбор материала для делительной труб-

ТАБЛИЦА 1

Экспериментальные условия и результаты разделения изотопов методом противоточной электромиграции

№ № опыта	Разделяемые изотопы и среда ¹	Характеристика ячейки ²	Электрохимическая цепь ³	Напряжение, в	Сила тока, мА	Количество электричества, кулон	Температура, °C	Продолжительность, час	Содержание изотопов до и → после эксперимента ⁴			Ссылки на литературу	
										1	2	3	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	
1	⁶ Li— ⁷ Li PC	U, супр. 22,5/4 кварц 0,1	— C PbCl ₂ LiCl + KCl PbCl ₂ C(Cl ₂) + 98 мол. %	62	500	8,65·10 ⁴	650	48	⁷ Li/ ⁶ Li 12,3 → 13,7/44,3	1,0208	0,135		159
2	⁶ Li— ⁷ Li PC	U, супр. 27/5,5 кварц 0,13	— C(Cl ₂) LiCl C(Cl ₂) +	—	500	1,82·10 ⁵	650	101	% ⁶ Li 7,3 → 16,1/—	—	—		160
3	⁶ Li— ⁷ Li PC	U, супр. 20/—	— C(Cl ₂) LiCl PbCl ₂ C(Cl ₂) +	—	730	1,17·10 ⁴	—	—	% ⁶ Li 7,3 → —/0,1 (2 см ³)	—	—		162
4	⁶ Li— ⁷ Li PC	U, супр. 20/— ZrO ₂ 0,12—0,15	— C(Cl ₂) LiCl LiCl + PbCl ₂ PbCl ₂ C(Cl ₂) + 100 мол. %	—	500	3,96·10 ⁴	650	22	% ⁶ Li 7,24 → —/3,81	1,0222	0,144		165
5	То же	То же	54 мол. %	—	500	8,32·10 ⁴	650	46,6	% ⁶ Li 7,24 → —/4,68	1,0182	0,118		165
6	» »	» »	25 мол. %	—	500	3,96·10 ⁴	650	22	% ⁶ Li 7,24 → —/1,77	1,0192	0,125		165
7	» »	» »	12,6 мол. %	—	500	2,27·10 ⁴	650	12,6	% ⁶ Li 7,24 → —/3,20	1,0344	0,224		165
8	» »	» »	10,9 мол. %	—	500	1,98·10 ⁴	650	11	% ⁶ Li 7,24 → —/1,39	1,0356	0,231		165
9	» »	» »	5,3 мол. %	—	500	1,80·10 ⁴	650	10	% ⁶ Li 7,24 → —/5,78	1,0454	0,295		165
10	⁶ Li— ⁷ Li PC	U, супр. 30/4 Al ₂ O ₃ 0,1	— C(Cl ₂) LiCl C(Cl ₂) +	—	—	5,4·10 ⁴	674	—	⁷ Li/ ⁶ Li 12,3 → —/17,4	1,0215	0,140		195
11	То же	То же	То же	—	—	7,2·10 ⁴	732	—	⁷ Li/ ⁶ Li 12,3 → —/17,1	1,0194	0,126		195
12	» »	U, кварц 30/4 Al ₂ O ₃ 0,1	» »	—	—	5,2·10 ⁴	843	—	⁷ Li/ ⁶ Li 12,3 → —/16,6	1,0265	0,172		195
13	» »	То же	» »	—	—	5,8·10 ⁴	895	—	⁷ Li/ ⁶ Li 12,3 → —/26,6	1,0293	0,190		195
14	⁶ Li— ⁷ Li PC	Верг., супр. 30/8 Al ₂ O ₃ —	— C(Cl ₂) LiCl C(Cl ₂) +	100	2360	3,74·10 ⁵	650	44	% ⁶ Li 7,4 → 10,5/— (2,5 e)	—	—		184
15	То же	То же 30/18	То же	100	7620	1,83·10 ⁶	650	67	% ⁶ Li 7,4 → 19,5/— (30 e)	—	—		184
16	» »	» » 30/12	» »	100	4530	3,96·10 ⁵	650	24	% ⁶ Li 7,4 → 15,4/— (6 e)	—	—		184
17	» »	» » 30/15	» »	100	6550	2,74·10 ⁶	650	116	% ⁶ Li 7,4 → 29,2/— (6 e)	—	—		184
18	» »	» « 30/30	» »	100	13400	2,63·10 ⁶	650	55	% ⁶ Li 7,4 → 15,8/— (15 e)	—	—		184
19	⁶ Li— ⁷ Li PC	Верг., супр. 25/3,9 супр. 0,15—0,20	— C(Br ₂) LiBr PbBr ₂ C(Br ₂) +	110	239	1,24·10 ⁴	590	14,3	⁷ Li/ ⁶ Li 12,5 → —/45,30	1,0401	0,261		164

ТАБЛИЦА I (продолжение)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
20	$^{6}\text{Li}-^{7}\text{Li}$ PC	Верг., супр. 24/4 супр. 0,15—0,20	— C(Br ₂) LiBr PbBr ₂ C(Br ₂) +	65	194	$4,9 \cdot 10^3$	565	7	$^{7}\text{Li}/^{6}\text{Li}$ 12,32 → —/18,18	1,0214	0,139	173
21	То же	То же	То же	155	239	$1,24 \cdot 10^4$	590	14,3	$^{7}\text{Li}/^{6}\text{Li}$ 12,48 → —/45,30	1,0206	0,134	174
22	» »	» »	» »	95	250	$1,48 \cdot 10^4$	565	164,7	$^{7}\text{Li}/^{6}\text{Li}$ 12,09 → —/1162 ± 26	—	—	174
23	$^{6}\text{Li}-^{7}\text{Li}$ PC	U, супр. 24/4,3 супр. 0,20—0,25	— C Pb PbBr ₂ LiBr PbBr ₂ C(Br ₂) +	108	295	$8,56 \cdot 10^3$	580	81	$^{7}\text{Li}/^{6}\text{Li}$ 12,28 → —/26,05	—	—	174
24	То же	То же	То же	72	192	$3,66 \cdot 10^4$	560	53,1	12,35 → —/156,0	1,0242	0,157	173,174
25	» »	» »	» »	120	172	$5,02 \cdot 10^4$	575	81	12,42 → —/41,24	1,0202	0,131	173,174
26	$^{6}\text{Li}-^{7}\text{Li}$ PC	U, пирекс 22/13 циркон 0,18	— C(Br ₂) LiBr C(Br ₂) +	20	480	$1,12 \cdot 10^5$	570	65	$^{7}\text{Li}/^{6}\text{Li}$ 11,88 → —/14,54 (11,3 e)	1,0270	0,175	20
27	То же	То же	То же	20	400	$1,10 \cdot 10^5$	570	77	11,84 → —/14,66 (10,2 e)	1,0263	0,171	20
28	$^{6}\text{Li}-^{7}\text{Li}$ PC	U, пирекс 16/— циркон 0,1	— C(Br ₂) LiBr + NaBr C(Br ₂) + 78 вес. %	25	600	$2,52 \cdot 10^6$	540	720	$^{7}\text{Li}/^{6}\text{Li}$ 12,57 → 9,82/80,0 (7,6 cm ³) (5,3 cm ³)	—	—	178,180
29	То же	То же 26/8	— C(Br ₂) LiBr + KBr C(Br ₂) + 68 вес. %	70	700	$3,63 \cdot 10^6$	450	1008	$^{7}\text{Li}/^{6}\text{Li}$ 11,7 → 6,6/3500 (8 cm ³) (1,14 cm ³)	—	—	178,180
30	$^{6}\text{Li}-^{7}\text{Li}$ PC	U, пирекс — циркон —	— C(Br ₂) LiBr + KBr C(Br ₂) +	—	—	—	500	4320	% ^{7}Li 92,7 → —/99,97	—	—	182
31	$^{6}\text{Li}-^{7}\text{Li}$ PC	U, пирекс 10/8 циркон 0,5	— C(Br ₂) LiBr + KBr C(Br ₂) + 70 мол. %	—	165	$1,91 \cdot 10^6$	500	720	$^{7}\text{Li}/^{6}\text{Li}$ 11,7 → —/22,4	—	—	183,186
32	$^{6}\text{Li}-^{7}\text{Li}$ PC	U, пирекс 21,8/10 циркон 0,18	— C(Br ₂) LiBr + KBr C(Br ₂) + 51 вес. %	45	550	$4,32 \cdot 10^6$	450	2180	$^{7}\text{Li}/^{6}\text{Li}$ 10,5, → 8/3000 (18,5 cm ³) (0,7 cm ³)	—	—	20
33	То же	То же 22/13	То же	54	1600	$1,66 \cdot 10^7$	500	2880	10,50 → 0,33/35 (86 cm ³)	—	—	20
34	» »	То же	» »	54	1600	$7,91 \cdot 10^6$	500	1200	1,94 → 0,053/40 (4 cm ³)	—	—	20
35	» »	» »	— C(Br ₂) LiBr + KBr C(Br ₂) + 50 вес. %	50	400	$5,72 \cdot 10^4$	450	40	12,07 → /13,68 (3,58 e)	1,0193	0,125	20
36	» »	» »	То же	40	400	$9,38 \cdot 10^4$	450	65	11,85 → /13,72 (4,84 e)	1,0181	0,118	20
37	» »	» »	— C(Br ₂) LiBr + KBr C(Br ₂) + 57 вес. %	35	420	$1,32 \cdot 10^5$	570	88	11,70 → —/14,20 (6,22 e)	1,0200	0,130	20
38	$^{6}\text{Li}-^{7}\text{Li}$ PC	Верг., пирекс — ZrO_2 —	— C(Br ₂) LiBr + KBr C(Br ₂) + 58,5 вес. %	—	165	$1,91 \cdot 10^6$	500	321,6	$^{7}\text{Li}/^{6}\text{Li}$ 12,20 → —/46,9	—	—	197
39	$^{6}\text{Li}-^{7}\text{Li}$ PC	Гориз. пирекс, 24 фритты диаметром 40 мм	— C(Br ₂) LiBr + KBr C(Br ₂) + 52,5 вес. %	39	8500	$2,34 \cdot 10^7$	510	1060	$^{7}\text{Li}/^{6}\text{Li}$ 13,3 → 5,85/26 (212 e) (212 e)	—	—	20

ТАБЛИЦА 1 (продолжение)

№ опытов	Разделяе- мые изотопы и среда ¹	Характеристика ячейки ²	Электрохимическая цепь ³	Напря- жение, в	Сила тока, ма	Количество электри- чества, кулон	Темпе- ратура, °C	Про- должи- тель- ность, час	Содержание изотопов до и → после эксперимента ⁴	α	$-\mu$	Ссылки на лите- ратуру
										11	12	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
40	⁶ Li— ⁷ Li PC	U, супр. 22/4,3 супр. 0,20—0,25	— C Pb PbI ₂ LiI PbI ₂ C (I ₂) +	112	191	9,6·10 ³	470	14,0	⁷ Li/ ⁶ Li 12,35 → — /22,14	1,0235	0,153	173,174
41	То же	То же	То же	160	183	8,11·10 ³	475	12,3	То же → — /18,01	1,0126	0,082	174
42	То же	То же 22/3,4	То же	140	73	8,10·10 ³	480	30,8	То же → — /26,14	1,0225	^{0,146} <u>0,15⁵</u>	174
43	⁶ Li— ⁷ Li PC	Кварцевая мембрана толщи- ной 0,2 мм	— Pt KBr + NaBr SiO ₂ LiBr Pt (Br ₂) +	30	2,5	225	770	5	⁷ Li/ ⁶ Li 14,4 → 13,3 / —	—	0,5*	181
44	То же	То же	То же	5	2,2	40	810	5	То же → 13,2 / —	—	0,5*	181
45	То же	» »	— Pt KNO ₃ + NaNO ₃ SiO ₂ LiNO ₃ Pt (NO ₂ + O ₂) +	2500	0,03	8	350	72	⁷ Li/ ⁶ Li 12,1 → 11,1 / —	—	0,5*	181
46	То же	» »	То же	35	0,07	12	510	48	То же → 11,05 / —	—	0,5*	181
47	⁶ Li— ⁷ Li PC	Верт., супр. 26/4,5 кварц 0,1—0,12	— Fe (NO ₂ + O ₂) LiNO ₃ Pt (NO ₂ + O ₂) +	76	173	2,99·10 ⁴	300	48	% ⁶ Li 7,40 → — /6,09	1,0087	0,057	163
48	⁶ Li— ⁷ Li PC	Верт., супр. 22/4 кварц 0,2—0,25	— Fe (NO ₂ + O ₂) LiNO ₃ Pt (NO ₂ + O ₂) +	150	243	6,55·10 ⁴	270	74	% ⁶ Li 7,40 → 7,68/6,05	1,0084	0,055	196
49	То же	То же	То же	—	—	2,03·10 ⁴	320	28,8	—	1,0139	0,0906	196
50	» »	» »	» »	—	—	8,82·10 ³	315	12,1	—	1,0119	0,0774	196
51	» »	» »	» »	—	—	2,04·10 ⁴	320	21,2	—	1,0131	0,0848	196
52	» »	» »	» »	—	—	1,97·10 ⁴	313	23,4	—	1,0135	0,0875	196
53	» »	» »	» »	—	—	1,72·10 ⁴	326	23,2	—	1,0121	0,0789	196
54	» »	» »	» »	—	—	1,88·10 ⁴	412	24,1	—	1,0127	0,0826	196
55	» »	» »	» »	—	—	1,75·10 ⁴	429	24,0	—	1,0136	0,0880	196
56	» »	» »	» »	—	—	1,74·10 ⁴	487	24,0	—	1,0070	0,0456	196
57	» »	» »	» »	—	—	7,56·10 ⁴	339	9,5	—	1,0099	0,0643	196
58	» »	» »	» »	—	—	7,06·10 ³	411	9,7	—	1,0138	0,0897	196
59	» »	» »	» »	—	—	4,61·10 ³	488	6,5	—	1,0132	0,0856	196
60	⁶ Li— ⁷ Li PC	U, кварц —/18 кварц 0,85	— Fe (NO ₂ + O ₂) LiNO ₃ Rh (NO ₂ + O ₂) +	34	380	5,5·10 ⁵	280	402	⁷ Li/ ⁶ Li 12,69 → — /1349	—	—	161
61	То же	U, кварц —/9 Al ₂ O ₃ 1,0	То же	125	1000	1,2·10 ⁵	280	200	12,69 → 11,11/21,22	—	—	161

ТАБЛИЦА 1 (продолжение)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
62	${}^6\text{Li} - {}^7\text{Li}$ PC	Верт., вайкор 12/4 кварц 0,1—0,15	— Fe (NO ₂ + O ₂) LiNO ₃ Pt (NO ₂ + O ₂) +	60	60	1,03·10 ⁴	265	48	${}^7\text{Li}/{}^6\text{Li}$ 12,31 → — /28,80	1,0120	0,0782	192
63	То же	То же	То же	40	100	1,77·10 ⁴	310	48	12,54 → — /30,34	1,0110	0,0713	192
64	» »	» »	» »	48	90	1,70·10 ⁴	340	52	12,54 → — /21,62	1,0110	0,0712	192
65	» »	» »	» »	42	95	1,69·10 ⁴	365	50	12,53 → — /26,06	1,0113	0,0733	192
66	» »	» »	» »	45	100	1,75·10 ⁴	365	47	12,40 → — /28,70	1,0112	0,0726	192
67	» »	» »	» »	42	90	1,64·10 ⁴	415	52	12,53 → — /25,78	1,0103	0,0668	192
68	» »	» »	» »	80	80	1,37·10 ⁴	460	48,5	12,31 → — /20,71	1,0103	0,0671	192
69	» »	U, кварц 9/4 ЦФ 0,1—0,15	» »	40	130	1,16·10 ⁴	300	25	12,40 → — /17,26	1,0089	0,0578	192
70	» »	То же	» »	40	120	1,29·10 ⁴	290	30	12,40 → — /14,97	—	—	192
71	» »	Верт., вайкор 12/4 кварц 0,1	» »	85	59	9,72·10 ⁴	320	465	12,47 → — /473	—	—	192
72	» »	То же 12/5	» »	100	72	2,37·10 ⁵	310	912	12,47 → — /250	—	—	192
73	${}^6\text{Li} - {}^7\text{Li}$ PC	U, супр. 24/4,2 супр. 0,15—0,20	— Fe (NO ₂ + O ₂) LiNO ₃ RbNO ₃ Pt (NO ₂ + O ₂) +	—	207	7,95·10 ⁴	450	106,8	${}^7\text{Li}/{}^6\text{Li}$ 11,45 → — /15,24	1,0084	0,055	179
74	${}^6\text{Li} - {}^7\text{Li}$ PC	Гориз., пиреко 30/7 стеатит 0,25—0,50	— Al (HNO ₃) LiNO ₃ Pt (NO ₂ + O ₂) +	20	50	4,32·10 ⁴	290	240	—	1,0046	0,030	171
75	То же	То же	То же	80	200	2,94·10 ⁵	290	408	—	1,0088	0,057	171
76	» »	» » 3,5/5	» »	23	250	1,30·10 ⁵	290	144	—	1,0035	0,023	171
77	» »	» » 27/12	» »	38	260	1,64·10 ⁵	290	175	—	1,0087	0,057	171
78	${}^6\text{Li} - {}^7\text{Li}$ PC	—	— Fe (HNO ₃) LiNO ₃ Pt (NO ₂ + O ₂) +	—	300	7,77·10 ⁴	280	72	${}^7\text{Li}/{}^6\text{Li}$ 11,35 → 10,8/11,95	—	—	187
79	${}^6\text{Li} - {}^7\text{Li}$ PC	— циркон — 25/—	— Ta (HNO ₃) LiNO ₃ + KNO ₃ Pt (NO ₂ + O ₂) + 75 вес. %	88	450	1,17·10 ⁴	330	720	${}^7\text{Li}/{}^6\text{Li}$ 11,8 → — /28,2 (2,9 cm ³)	—	—	188,190
80	То же	То же	— Ta (HNO ₃) LiNO ₃ + KNO ₃ Pt (NO ₂ + O ₂) + 41 вес. %	92	500	1,30·10 ⁴	340	720	То же /27,2 (2,9 cm ³)	—	—	188,190
81	${}^6\text{Li} - {}^7\text{Li}$ TC	Верт., сталь 5/10 в атмосфере H ₂	— Zn LiH Fe +	30	900	6,6·10 ³	600	2	${}^7\text{Li}/{}^6\text{Li}$ 12,48 → — /12,71	1,00616	0,04	239
82	${}^6\text{Li} - {}^7\text{Li}$ TC	U, вайкор 30/10,4	— Mo Zn Li ₂ SO ₄ Au (SO ₃ + O ₂) +	—	255	4,57·10 ³	630	5	${}^7\text{Li}/{}^6\text{Li}$ 12,63 → — /13,08	1,0215	0,140	236,237
83	То же	То же	То же	—	775	8,40·10 ³	620	3	То же → — /13,25	1,0228	0,148	236,237
84	» »	» »	» »	—	695	1,26·10 ⁴	600	5	То же → — /13,64	1,0249	0,162	236,237

ТАБЛИЦА 1 (продолжение)

№ опыта	Разделяемые изотопы и среда ¹	Характеристика ячеек ²	Электрохимическая цепь ³	Напряжение, в	Сила тока, ма	Количество электричества, кулон	Температура, °C	Продолжительность, час	Содержание изотопов до и после эксперимента ⁴	α	—μ	Ссылки на литературу	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	
85	⁶ Li— ⁷ Li TC	То же 30/7,4	— Mo Zn Li ₂ SO ₄ Au (SO ₃ + O ₂) +	—	345	1,37·10 ⁴	600	11	То же → — /13,71	1,0168	0,109	236,237	
86	То же	То же	То же	—	560	2,0·10 ⁴	605	10	То же → — /13,98	—	—	236,237	
87	» »	» »	» »	—	475	1,89·10 ⁴	660	11	То же → — /14,10	1,0191	0,124	236,237	
88	» »	» »	» »	—	430	1,54·10 ⁴	715	10	То же → — /14,12	1,0215	0,140	236,237	
89	» »	» »	» »	—	615	1,99·10 ⁴	740	9	То же → — /15,04	1,0225	0,146	236,237	
90	» »	» »	» »	—	485	5,68·10 ³	790	3,25	То же → — /13,53	1,0169	0,110	236,237	
91	» »	» »	» «	—	610	1,32·10 ⁴	790	6	То же → — /13,96	1,0222	0,144	236,237	
92	⁶ Li— ⁷ Li PC	Верт., супр. 21/4,5 супр. 0,20—0,25	— Mo Zn Li ₂ SO ₄ + K ₂ SO ₄ Pt (SO ₃ + O ₂) + 89,6 мол. %	60	145	6,84·10 ³	685	13,1	—	1,00134	0,087	193,194	
93	То же	То же	80,4 мол. %	100	215	1,95·10 ³	590	2,53	—	—	—	193,194	
94	» »	» »	80,4 мол. %	140	175	4,79·10 ³	635	9,50	—	1,00120	0,078	193,194	
95	» »	» »	80,4 мол. %	160	125	3,32·10 ³	760	7,50	—	1,00260	0,169	193,194	
96	» »	» »	81,0 мол. %	110	180	2,69·10 ³	625	4,10	—	1,00182	0,118	193,194	
97	» »	пирекс 0,20—0,25	81,1 мол. %	110	280	2,75·10 ³	635	2,75	—	1,00228	0,148	193,194	
98	» »	супр. 0,20—0,25 То же	79,8 мол. %	35	200	5,61·10 ³	735	7,72	—	1,00194	0,126	193,194	
99	» »	» »	79,9 мол. %	45	180	5,14·10 ³	745	7,98	—	1,00115	0,075	193,194	
100	» »	» »	79,9 мол. %	60	215	4,69·10 ³	835	6,00	—	1,00238	0,155	193,194	
101	» »	» »	59,8 мол. %	70	200	6,81·10 ³	735	9,42	—	1,00177	0,115	193,194	
102	» »	» »	40,8 мол. %	70	200	7,36·10 ³	745	10,20	—	1,00211	0,137	193,194	
103	⁶ Li— ⁷ Li BP	Гориз., пирекс 75/16 бумажные диафрагмы	— Pt (H ₂) CH ₃ COOLi Pt (O ₂) + 0,007N	2500	90	3,25·10 ⁵	41	1000	% ⁶ Li 7,31 → 7,61 / —	—	—	93	
104	⁶ Li— ⁷ Li BP	U, пирекс 20/6 песок 0,03—0,04	— Pt (H ₂) HCl LiCl CaCl ₂ Pt (Cl ₂) + 9N	150	110	—	37	140	% ⁶ Li 7,5 → 11,35 / —	1,0033	—	75	
105	⁶ Li— ⁷ Li BP	Гориз., пирекс 65/40 80 нейлоновых диафрагм	— Pt (H ₂) CH ₃ COOLi Pt (O ₂) + 0,05N	1350	900	2,55·10 ⁴	40	786	?Li/ ⁶ Li 12,50 → 9,76 / —	1,00086	—	102	
106	⁶ Li— ⁷ Li ЖМ	Гориз., сталь 20/0,7	— Fe Li Fe +	—	37a	1,65·10 ⁷	300	159	% ⁶ Li 7,5 → — /9,4	—	3,5·10 ⁻⁵	248	

ТАБЛИЦА 1 (продолжение)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
107	^{22}Na — ^{23}Na PC	Верт., пирекс 17/4 кварц 0,1—0,2	— Al (NO ₃ + O ₂) NaNO ₃ Pt (NO ₃ + O ₂) +	45	80	$5,76 \cdot 10^3$	340	20	—	1,0023	0,051	192,198
108	То же	То же	—	82	90	$2,22 \cdot 10^4$	380	67	—	1,0017	$\frac{0,039}{0,045^*}$	192,198
109	^{39}K — ^{41}K PC	U, супр. 22,5/4 кварц 0,1	— C PbCl ₂ LiCl + KCl PbCl ₂ C (Cl ₂) + 2 мол. %	62	500	$8,65 \cdot 10^4$	650	48	$^{41}\text{K}/^{39}\text{K}$ 0,0715 → — / 0,0885	1,016	0,32	159
110	^{39}K — ^{41}K PC	U, вайкор 30,5 Al_2O_3 0,1	— SiC (Cl ₂) KCl C (Cl ₂) +	—	—	$9,72 \cdot 10^4$	824	—	—	1,0036	0,071	200
111	То же	То же	—	—	—	$1,26 \cdot 10^5$	882	—	—	1,0040	0,080	200
112	» »	» »	—	—	—	$1,26 \cdot 10^5$	893	—	—	1,0041	0,082	200
113	» »	» »	—	—	—	$7,05 \cdot 10^4$	918	—	—	1,0040	0,080	200
114	» »	» »	—	—	—	$8,45 \cdot 10^4$	943	—	—	1,0038	0,076	200
115	» »	» »	—	—	—	$7,5 \cdot 10^4$	1015	—	—	1,0046	0,091	200
116	^{39}K — ^{41}K PC	U, пирекс 21,8/10 циркон 0,18	— C (Br ₂) LiBr + KBr C (Br ₂) + 49 вес. %	45	550	$4,32 \cdot 10^4$	450	2180	$^{39}\text{K}/^{41}\text{K}$ 15,0 → 17,6,5	—	—	20
117	^{39}K — ^{41}K PC	Верт., супр. 22/4,1 кварц 0,20—0,25	— Al (NO ₃ + O ₂) KNO ₃ Pt (NO ₃ + O ₂) +	82	100	$5,26 \cdot 10^4$	360	146	% ^{41}K 6,7 → 6,68/7,64	1,00184	0,036	199
118	^{39}K — ^{41}K PC	Верт., супр. 22/4 кварц 0,20—0,25	— Al (NO ₃ + O ₂) KNO ₃ + KNO ₂ Pt (NO ₃ + O ₂) +	—	87,5	$4,72 \cdot 10^4$	360	149,5	—	1,0019	0,038	201
119	То же	То же	—	—	99,5	$8,53 \cdot 10^4$	360	248,0	—	1,0019	0,038	201
120	» »	» »	—	—	233	$2,43 \cdot 10^4$	354	29,0	—	1,0022	0,044	201
121	» »	» »	—	—	206	$3,54 \cdot 10^4$	370	47,8	—	1,0021	0,042	201
122	» »	» »	—	—	202	$3,38 \cdot 10^4$	375	46,5	—	1,0017	0,034	201
123	» »	» »	—	—	206	$1,78 \cdot 10^4$	388	24,0	—	1,0025	0,050	201
124	» »	» »	—	—	198	$2,55 \cdot 10^4$	442	35,7	—	1,0023	0,046	201
125	» »	» »	—	—	222	$2,56 \cdot 10^4$	454	32,1	—	1,0023	0,046	201
126	» »	» »	—	—	197	$4,10 \cdot 10^4$	470	57,0	—	1,0029	0,058	201
127	» »	» »	—	—	192	$2,88 \cdot 10^4$	496	41,6	—	1,0028	0,057	201
128	» »	» »	—	—	200	$2,02 \cdot 10^4$	541	28,0	—	1,0035	0,070	201
129	» »	» »	—	—	161	$1,35 \cdot 10^4$	562	23,3	—	1,0033	0,065	201
130	» »	» »	—	—	228	$2,46 \cdot 10^4$	586	30,0	—	1,0035	0,070	201
131	^{39}K — ^{41}K PC	Верт., вайкор 24/4 кварц 0,1—0,15	— Al (NO ₃ + O ₂) KNO ₃ Pt (NO ₃ + O ₂) +	148	98	$3,37 \cdot 10^4$	388	100	$^{39}\text{K}/^{41}\text{K}$ 13,85 → — / 8,57	1,0021	0,042	192

ТАБЛИЦА 1 (продолжение)

№ опытов	Разделяе- мые изотопы и среда ¹	Характеристика ячейки ²	Электрохимическая цепь ³	Напря- жение, в	Сила тока, ма	Количество электриче- ства, кулон	Темпе- ратура, °C	Про- должи- тель- ность, час	Содержание изотопов до и → после эксперимента ⁴			Ссылки на литера- туру
										а	—μ	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
132	³⁹ K— ⁴¹ K PC	Верт., вайкор 24/4 кварц 21/4	— Al (NO ₂ + O ₂) KNO ₃ Pt (NO ₂ + O ₂) +	190	120	7,63·10 ⁴	380	177,5	13,86 → — /8,23	1,0020	0,040	192
133	То же	То же 14,6/4	То же	145	150	8,46·10 ⁴	380	149	13,9 → — /5,22	1,0020	0,040	192
134	» »	U, кварц 15/4 ЦФ 0,1—0,15	» »	120	80	2,06·10 ⁴	380	70	13,85 → — /13,07	1,0017	0,034	192
135	» »	То же 9,5/4	» »	45	90	1,90·10 ⁴	380	65	13,85 → — /12,68	1,0018	0,036	192
136	³⁹ K— ⁴¹ K PC	Верт., вайкор 14/4 кварц 0,1—0,15	— Al(NO ₂ + O ₂) KNO ₃ + K ₂ SO ₄ Pt(NO ₂ + O ₂) +	55	130	1,85·10 ⁴	390	42	³⁹ K/ ⁴¹ K 13,85 → — /13,53	1,0027	0,054	192
137	То же	То же	То же	95	55	1,52·10 ⁴	390	171	То же /13,36	1,0021	0,042	192
138	» »	» »	» »	80	50	9,4·10 ³	390	60	То же /13,36	1,0018	0,036	192
139	³⁹ K— ⁴¹ K BP	Гориз., пирекс 7/14 пирекс 0,15	— Pt (H ₂) KCl Pt (Cl ₂) + 0,898N	93	500	1,81·10 ⁵	27	450	³⁹ K/ ⁴¹ K 14,2 → 24,0/—	1,00385	0,077	60
140	³⁹ K— ⁴¹ K BP	Гориз., пирекс 122/22 песок 0,15	— Pt (H ₂) H ₂ SO ₄ K ₂ SO ₄ Pt (O ₂) + 1,083N	800	500	—	50	335	³⁹ K/ ⁴¹ K 14,2 → 17,4/—	1,0029	0,058	60
141	³⁹ K— ⁴¹ K BP	Верт., пирекс 20/6 песок 0,03—0,04	— Pt (H ₂) KCl CuCl ₂ Pt (Cl ₂) + 3N	—	—	—	—	—	—	1,0025	0,050	77
142	³⁹ K— ⁴¹ K ЖМ	Верт., пирекс 20/0,6	— W K W +	5,3	8250	1,05·10 ⁷	140	355	% ⁴¹ K 6,695 → 7,025/6,30	—	9·10 ⁻⁶	250
143	⁸⁵ Rb— ⁸⁷ Rb PC	U, кварц 30/5 Al ₂ O ₃ 0,1	— SiC (Cl ₂) RbCl C (Cl ₂) +	—	—	5,76·10 ⁴	757	—	—	1,00121	0,052	200
144	То же	То же	То же	—	—	1,28·10 ⁵	812	—	—	1,00109	0,047	200
145	» »	» »	» »	—	—	8,64·10 ⁴	827	—	—	1,00119	0,051	200
146	» »	» »	» »	—	—	5,11·10 ⁴	830	—	—	1,00114	0,049	200
147	» »	» »	» »	—	—	9,28·10 ⁴	840	—	—	1,00135	0,058	200
148	» »	» »	» »	—	—	7,76·10 ⁴	924	—	—	1,00132	0,057	200
149	» »	» »	» »	—	—	7,24·10 ⁴	976	—	—	1,00140	0,060	200
150	⁸⁵ Rb— ⁸⁷ Rb PC	U, кварц 39/5 Al ₂ O ₃ 0,1	— SiC (Br ₂) RbBr C (Br ₂) +	—	—	5,26·10 ⁴	745	—	—	1,00165	0,071	200
151	То же	То же	То же	—	—	7,20·10 ⁴	768	—	—	1,00170	0,073	200
152	» »	» »	» »	—	—	4,57·10 ⁴	852	—	—	1,00184	0,079	200

ТАБЛИЦА 1 (продолжение)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
153	^{85}Rb — ^{87}Rb PC	U, кварц 39/5 Al_2O_3 0,1	— SiC (Br_2) RbBr C (Br_2) +	—	—	$5,90 \cdot 10^4$	929	—	—	1,00168	0,072	200
154	»	»	То же	—	—	$5,80 \cdot 10^4$	946	—	—	1,00184	0,079	200
155	^{85}Rb — ^{87}Rb PC	U, супр. 24/4,2 супр. 0,15—0,20	— Fe ($\text{NO}_2 + \text{O}_2$) LiNO ₃ RbNO ₃ Pt ($\text{NO}_2 + \text{O}_2$) +	—	207	$7,95 \cdot 10^4$	450	106,8	$^{85}\text{Rb}/^{87}\text{Rb}$ 2,62 → 3,21/—	1,0011	0,05	179
156	^{85}Rb — ^{87}Rb PC	U, супр. 22/4 кварц 0,20—0,25	— Al ($\text{NO}_2 + \text{O}_2$) RbNO ₃ Pt ($\text{NO}_2 + \text{O}_2$) +	—	150	$4,68 \cdot 10^4$	354	120,7	$^{85}\text{Rb}/^{87}\text{Rb}$ 2,62 → — /2,47	1,00079	0,0345	202
157	То же	То же	—	—	150	$1,86 \cdot 10^4$	346	38,0	То же → — /2,54	1,00079	0,0345	202
158	^{85}Rb — ^{87}Rb PC	U, пирекс 10/4 кварц 0,1—0,15	— Al ($\text{NO}_2 + \text{O}_2$) RbNO ₃ Pt ($\text{NO}_2 + \text{O}_2$) +	80	120	$1,93 \cdot 10^4$	360	40	$^{85}\text{Rb}/^{87}\text{Rb}$ 2,612 → — /2,469	1,00064	0,028	192
159	То же	То же 13/4	—	60	80	$1,37 \cdot 10^4$	360	48	2,597 → — /2,380	1,00093	0,040	192
160	То же	То же 18/4	—	125	55	$1,75 \cdot 10^4$	360	77	2,597 → — /2,351	1,00068	0,029	192
161	^{85}Rb — ^{87}Rb PC	Верт., кварц 16/5 кварц 0,075	— Al (HNO_3) RbNO ₃ Pt ($\text{NO}_2 + \text{O}_2$) +	120	120	$3,14 \cdot 10^5$	375	727	$^{85}\text{Rb}/^{87}\text{Rb}$ 2,60 → — /2,015	—	—	203
162	То же	То же 12/4—7	—	115	42,5	$6,35 \cdot 10^4$	365	415,5	То же → — /2,126	—	—	203
163	То же	Верт., кварц 16/4—9 кварц 0,075—0,1	—	141	125	$1,53 \cdot 10^5$	365	346	— » → — /1,968	—	—	203
164	То же	То же	—	150	160	$2,52 \cdot 10^5$	365	442	— » → — /1,807	—	—	203
165	^{85}Rb — ^{87}Rb BP	Гориз., пирекс 100/16 бумажные диафрагмы	— Pt (H_2) RbOH Pt (O_2) + 0,006N	2300	110	$7,9 \cdot 10^4$	80	200	% ^{85}Rb 72,2 → 73,8/—	—	—	92
166	^{85}Rb — ^{87}Rb BP	U, пирекс 20/6 песок 0,03—0,04	— Pt (H_2) HCl RbCl CuCl ₂ Pt (Cl_2) + 3N	—	—	—	—	—	—	1,0011	—	77
167	^{132}Cs — ^{137}Cs PC	Верт., вайкор 11/4 кварц 0,1—0,15	— Al ($\text{NO}_2 + \text{O}_2$) CsNO ₃ Pt ($\text{NO}_2 + \text{O}_2$) +	100	80	$6,3 \cdot 10^3$	450	23,5	—	1,00081	0,0218	192
168	То же	То же 9/5	—	55	130	$3,26 \cdot 10^4$	450	71	—	1,00115	0,031	192
169	^{63}Cu — ^{65}Cu PC	Верт., супр. 17/3,8 кварц 0,15—0,20	— C (Cl_2) LiCl + KCl CuCl PbCl ₂ C (Cl_2) +	54	194	$4,87 \cdot 10^4$	535	70	% ^{63}Cu 68,94 → — /65,1	1,0028	0,080	204
170	То же	Верт., супр. 17/4,1 кварц 0,1—0,15	—	49	196	$5,65 \cdot 10^4$	530	80	То же /64,4	—	—	204
171	^{63}Cu — ^{65}Cu BP	Гориз., пирекс 10/10 песок 0,15—0,25	— Pt (H_2) H_2SO_4 CuSO ₄ Cu + 0,923N	—	200	$2,8 \cdot 10^5$	29	429	$^{63}\text{Cu}/^{65}\text{Cu}$ 2,2045 → 2,2408/—	1,00069	0,022	62
172	^{63}Cu — ^{65}Cu BP	Верт., пирекс 1,5/1,2 песок 0,03—0,04	— Pt (H_2) HCl MgCl ₂ CuCl ₂ CdCl ₂ Pt (Cl_2) + 8,70N	—	25	—	50	35,3	$^{63}\text{Cu}/^{65}\text{Cu}$ 2,33 → — /2,08	1,0013	—	79
173	^{107}Ag — ^{109}Ag PC	U, супр. 20/— супр. 0,1—0,12	— C (Cl_2) LiCl AgCl C (Cl_2) +	48	300	$4,89 \cdot 10^4$	650	50	$^{107}\text{Ag}/^{109}\text{Ag}$ 1,08 → 1,130/—	1,00118	0,064	205

ТАБЛИЦА 1 (продолжение)

№№ опытов	Разделяе- мые изотопы и среда ¹	Характеристика ячейки ²	Электрохимическая цепь ³	Напри- жение, в	Сила тока, ма	Количество электри- чества, кулон	Темпе- ратура, °C	Продолжи- тельность, час	Содержание изотопов до и → после эксперимента ⁴	α	—μ	Ссылки на литера- туру	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	
174	¹⁰⁷ Ag— ¹⁰⁹ Ag TC	Гориз., пирекс 65/4	— Ag α-AgI C (I ₂) +	—	250	1,8·10 ⁴	230	20	% ¹⁰⁹ Ag 48 → — /51	1,002	0,11	71,72	
175	²⁴ Mg— ²⁶ Mg PC	U, кварц 30/4 Al ₂ O ₃ 0,1	— C (Cl ₂) MgCl ₂ C (Cl ₂) +	—	262	6,12·10 ⁴	790	64,8	% ²⁶ Mg 10,74 → — /12,50	1,00816	0,102	206,207	
176	То же	То же	То же	—	288	5,22·10 ⁴	790	50,4	То же /11,98	1,00825	0,103	206,207	
177	²⁴ Mg— ²⁶ Mg BP	Гориз., пирекс 12/3 песок, 0,1	— Pt (H ₂)/HBr MgBr ₂ Pt (Br ₂) + 4,65 N	150	670	3,2·10 ⁴	25	1326	²⁴ Mg/ ²⁶ Mg 0,1435 → — /0,1495	1,0009	0,0113	89	
178	²⁴ Mg— ²⁶ Mg BP	Верт., пирекс 1,5/1,2 песок 0,03—0,04	— Pt (H ₂)/HCl MgCl ₂ CuCl ₂ CdCl ₂ Pt (Cl ₂) + 8,95 N	—	25	—	50	35,6	²⁴ Mg/ ²⁶ Mg 0,1435 → — /0,184	1,0031	—	79	
179	⁴⁰ Ca— ⁴⁸ Ca PC	U, кварц 30/4 Al ₂ O ₃ 0,1	— C (Cl ₂) CaCl ₂ C (Cl ₂) +	—	210	5,8·10 ⁴	850	76,8	% ⁴⁸ Ca 0,187 → — /0,281	1,0093	0,052	206,207	
180	То же	То же	То же	—	125	8,78·10 ⁵	850	720	То же /0,294	1,0090	0,050	206,207	
181	⁴⁰ Ca— ⁴⁸ Ca PC	U, кварц 30/4 Al ₂ O ₃ 0,1	— C (Br ₂) CaBr ₂ C (Br ₂) +	—	205	5,32·10 ⁴	850	72	% ⁴⁸ Ca 0,187 → — /0,481	1,0115	0,063	206,207	
182	⁴⁰ Ca— ⁴⁸ Ca PC	U, кварц 15/29 ZrO ₂ —	— C (Br ₂) CaBr ₂ C (Br ₂) +	—	—	—	775	720	% ⁴⁸ Ca 0,0032 → — /0,0064	—	—	213	
183	То же	Верт., Al ₂ O ₃ 15/29 ZrO ₂ —	То же	—	—	—	775	720	То же /0,016 (200 з)	—	—	213	
184	⁴⁰ Ca— ⁴⁸ Ca PC	U, кварц 20/17 Al ₂ O ₃ —	— C (Br ₂) CaBr ₂ + KBr C (Br ₂) + 50 мол. %	14	400	3,39·10 ⁴	765	2352	⁴⁴ Ca/ ⁴⁰ Ca 0,0216 → 0,0170/0,0261	—	—	209	
185	То же	U, кварц 17/14 циркон —	То же	—	37	1000	4,23·10 ⁴	765	1176	0,0217 → 0,0173/0,0381	1,0057	0,06	209
186	То же	То же	» »	—	78	2700	5,14·10 ⁴	765	528	0,0213 → 0,0194/0,0401	1,0057	0,06	209
187	⁴⁰ Ca— ⁴⁸ Ca PC	U, кварц 12/6 циркон 0,15	— C (Br ₂) CaBr ₂ + LiBr C (Br ₂) +	—	1000	3,9·10 ⁵	—	100	% ⁴⁴ Ca 2,06 → — /3,5	1,0057	0,060	211	
188	То же	То же	— C (Br ₂) CaBr ₂ + SrBr ₂ C (Br ₂) +	—	1000	2,9·10 ⁵	—	80	% ⁴⁴ Ca 2,06 → — /3,7 % ⁴⁸ Ca 0,185 → — /0,46	—	—	211	
189	⁴⁰ Ca— ⁴⁸ Ca PC	U, кварц 26/3,5 Al ₂ O ₃ 0,1	— C (I ₂) CaI ₂ C (I ₂) +	150	205	4,85·10 ⁴	880	66	⁴⁰ Ca/ ⁴⁴ Ca 0,0213 → — /0,0270	1,0067	0,072	214	
190	То же	То же	То же	—	168	235	5,54·10 ⁴	880	65,5	То же /0,0248	1,0073	0,077 0,0745 ^a	214 214

ТАБЛИЦА 1 (продолжение)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
191	$^{84}\text{Sr} - ^{88}\text{Sr}$ PC	U, кварц 30/4 Al_2O_3 0,1	— C (Cl_2) SrCl_2 C (Cl_2) +	—	250	$8,65 \cdot 10^4$	1000	96	$^{88}\text{Sr}/^{84}\text{Sr}$ 147,12 → — /214,46	1,00167	0,036	206,207
192	$^{138}\text{Ba} - ^{138}\text{Ba}$ PC	U, кварц 30/4 Al_2O_3 0,1	— C (Cl_2) BaCl_2 C (Cl_2) +	—	318	$8,78 \cdot 10^4$	1080	76,8	$^{138}\text{Ba}/^{138}\text{Ba}$ 688,67 → — /875,99	1,00116	0,0195	206,207
193	То же	То же	То же	—	260	$7,2 \cdot 10^4$	1075	76,8	688,65 → — /718,11	1,00111	$\frac{0,0186}{0,019^{10}}$	206,207 206
194	$^{64}\text{Zn} - ^{64}\text{Zn}$ PC	Верт., супр. 18/4, I супр. 0,15—0,20	— C Pb PbCl_2 ZnCl_2 C (Cl_2) +	300	230	$5,96 \cdot 10^4$	650	72	$^{64}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}$ 1,76 → 2,62/—	1,00239	0,0776	215
195	$^{64}\text{Zn} - ^{64}\text{Zn}$ PC	Верт., супр. 23/3, 75 кварц 0,15—0,20	— C Pb PbBr_2 ZnBr_2 C (Br_2) +	415	140	$2,9 \cdot 10^4$	500	57,5	$^{64}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}$ 1,76 → 2,22/—	1,00343	0,11	216
196	$^{64}\text{Zn} - ^{64}\text{Zn}$ ЖМ	Гориз., пирекс 20/0,55	— W Zn W +	—	10,5a	$9,95 \cdot 10^4$	510	254	$^{64}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}$ 2,655 → — /2,75	—	$0,58 \cdot 10^{-5}$	255
197	$^{104}\text{Cd} - ^{114}\text{Cd}$ PC	U, супр. 13/4 кварц 0,1	— C PbCl_2 LiCl CdCl_2 C (Cl_2) +	95	550	$9,0 \cdot 10^4$	700	50	$^{104}\text{Cd}/^{114}\text{Cd}$ 0,205 → 0,308/—	1,006	0,067	217
198	$^{104}\text{Cd} - ^{114}\text{Cd}$ PC	Верт., супр. 24/4 супр. 0,15—0,20	— C (Br_2) CdBr_2 C (Br_2) +	—	253	$1,18 \cdot 10^4$	610	13	$^{104}\text{Cd}/^{114}\text{Cd}$ 0,16 → 0,192/—	1,00505	0,0560	218
199	То же	То же	То же	—	225	$5,42 \cdot 10^4$	620	67	То же 0,427/—	1,00662	0,0735	218
200	$^{64}\text{Cd} - ^{114}\text{Cd}$ PC	Верт., супр. 24/4 супр. 0,15—0,20	— Cd (Br_2) CdBr_2 C (Br_2) +	—	320	$5,77 \cdot 10^4$	620	50	$^{104}\text{Cd}/^{114}\text{Cd}$ 0,16 → 0,402/—	1,00628	0,0697	218
201	То же	U, супр. 28/4 супр. 0,10—0,12	— C (Br_2) LiBr CdBr_2 + Cd C (Br_2) +	—	200	$3,62 \cdot 10^4$	630	50	То же → 0,256/—	1,00720	$\frac{0,0800}{0,075^{11}}$	218 218
202	$^{110}\text{Cd} - ^{114}\text{Cd}$ PC	U, супр. 24/4 Al_2O_3 0,1	— W Cd CdI_2 C (I_2) +	278	230	$1,20 \cdot 10^5$	580	135	$^{114}\text{Cd}/^{110}\text{Cd}$ 2,33 → — /3,25	1,00272	0,0762	214
203	То же	То же	То же	268	225	$1,01 \cdot 10^5$	580	125	То же → — /2,78	1,00266	0,0745	214
204	» »	» »	» »	265	250	$7,20 \cdot 10^4$	580	84	То же → — /2,62	1,00281	$\frac{0,0786}{0,0764^{12}}$	214 214
205	$^{106}\text{Cd} - ^{114}\text{Cd}$ ЖМ	Гориз., пирекс 20/0,55	— W Cd W +	—	12,5a	$1,6 \cdot 10^7$	540	360	$^{114}\text{Cd}/^{106}\text{Cd}$ 6,14 → 6,73/5,43	—	$1,24 \cdot 10^{-6}$	255
206	$^{113}\text{In} - ^{115}\text{In}$ ЖМ	Верт., кварц 20/0,987	— W In W +	—	16,3a	$2,0 \cdot 10^7$	820	360	$^{115}\text{In}/^{113}\text{In}$ 22,00 → 22,19/21,36	—	$6 \cdot 10^{-5}$	260
207	$^{113}\text{In} - ^{115}\text{In}$ TM	Верт., пирекс 20/0,566	— W In W +	—	9,1a	$2,5 \cdot 10^7$	123	768	—	—	$< 5 \cdot 10^{-7}$	260
208	$^{203}\text{Tl} - ^{205}\text{Tl}$ PC	U, супр. 27/4 супр. 0,3	— C Tl TlCl ZnCl_2 C (Cl_2) +	244	250	$1,7 \cdot 10^4$	530	109	$^{205}\text{Tl}/^{203}\text{Tl}$ 2,45 → — /2,81	1,0004	0,04	219
209	$^{203}\text{Tl} - ^{205}\text{Tl}$ PC	U, супр. 20/4 Al_2O_3 0,1	— C (Cl_2) LiCl TlCl ZnCl_2 C (Cl_2) +	—	325	$1,16 \cdot 10^5$	680	98,4	% ^{203}Tl 29,59 → — 28,53	1,00035	0,0353	221

ТАБЛИЦА 1 (продолжение)

№ опыта	Разделяемые изотопы и среда ¹	Характеристика ячейки ²	Электрохимическая цепь ³	Напряжение, в	Сила тока, ма	Количество электричества, кулон	Температура, °C	Продолжительность, час	Содержание изотопов до и → после эксперимента ⁴		α	—μ	Ссылки на литературу	
									6	7	8	9	10	11
1	2	3	4	6	7	8	9	10	11	12	13			
210	$^{203}\text{Tl}—^{205}\text{Tl}$ PC	U, супр. 20/4 Al_2O_3 0,1	— C(Cl ₂) LiCl TlCl ZnCl ₂ C(Cl ₂) +	—	380	1,99·10 ⁵	665	158,4	29,55 → — / 28,25	1,00036	0,0366	221		
211	То же	То же	— W Tl TlCl ZnCl ₂ C(Cl ₂) +	—	325	1,14·10 ⁵	555	96,5	29,62 → — / 27,70	1,00041	0,0411	221		
212	» »	» »	То же	—	200	1,58·10 ⁵	535	214	29,49 → — / 26,28	1,00042	0,0419	221		
213	» »	» »	То же	—	100	1,64·10 ⁵	475	455	29,54 → — / 26,59	1,00045	0,0459	221		
214	$^{203}\text{Tl}—^{205}\text{Tl}$ PC	Верт., вайкор 13/4 кварц 0,1—0,15	— Al(NO ₃) ₂ TiNO ₃ Pt(NO ₃) ₂ + O ₂	100	102	3,72·10 ⁴	219	100	—	1,00031	0,032	222		
215	То же	То же	То же	127	70	1,69·10 ⁴	219	74,5	—	1,00031	0,032	222		
216	» »	» »	» »	90	90	1,56·10 ⁴	219	50	$^{205}\text{Tl}/^{203}\text{Tl}$ 2,382 → — / 2,540	1,00037	0,038	222		
217	» »	» »	» »	117	90	1,59·10 ⁴	219	50	—	1,00037	0,038	222		
218	$^{112}\text{Sn}—^{124}\text{Sn}$ PC	Верт., пирекс 20/4 пирекс 0,2—0,3	— Mo Sn SnCl ₂ ZnCl ₂ C(Cl ₂) +	80	194	4,51·10 ⁴	590	64	$^{112}\text{Sn}/^{124}\text{Sn}$ 0,163 → — / 0,104	1,0064	0,065	223		
219	То же	То же	То же	90	210	4,26·10 ⁴	340	56	To же → — / 0,107	1,0065	0,066	223		
220	» »	U, пирекс 12/4 пирекс 0,2—0,3	— Mo Pb PbCl ₂ LiCl + + KCl SnCl ₂ ZnCl ₂ C(Cl ₂) +	110	188	4,5·10 ⁴	540	66	To же → 0,227/—	1,0062	0,063	223		
221	» »	То же	То же	105	202	3,85·10 ⁴	450	53	To же → 0,253/—	1,0065	0,066	223		
222	$^{112}\text{Sn}—^{124}\text{Sn}$ PC	U, пирекс 20/4 пирекс 0,2—0,3	— SiC(Br ₂) LiBr + KBr SmBr ₂ ZnBr ₂ C(Br ₂) +	110	154	4,24·10 ⁴	470	76	$^{112}\text{Sn}/^{124}\text{Sn}$ 0,16 → 0,288/—	1,0071	0,072	224		
223	$^{112}\text{Sn}—^{124}\text{Sn}$ PC	Верт., пирекс 20/4 пирекс 0,2—0,3	— Mo Sn SnI ₂ ZnI ₂ C(I ₂) +	94	179	2,06·10 ⁴	470	32	$^{112}\text{Sn}/^{124}\text{Sn}$ 0,16 → — / 0,083	1,0079	0,080	224		
224	$^{112}\text{Sn}—^{124}\text{Sn}$ PC	U, пирекс 17,7/4 пирекс 0,32—0,35	— SiC(Cl ₂) LiCl + KCl SnCl ₂ + PbCl ₂ ZnCl ₂ C(Cl ₂) + 11,40 мол. %	256	240	1,19·10 ⁵	575	161	—	—	0,012 ¹⁸	225		
225	То же	U, пирекс 14,5/4 пирекс 0,35—0,4	58,83 мол. %	224	150	8,17·10 ⁴	565	146	—	—	0,012 ¹³	225		
226	» »	То же 17,8/4	78,84 мол. %	196	200	5,8·10 ⁴	570	180	—	—	0,012 ¹⁸	225		
227	$^{112}\text{Sn}—^{124}\text{Sn}$ ЖМ	Гориз., пирекс 20/0,55	— W Sn W +	—	10,3a	1,52·10 ⁷	285	408	$^{124}\text{Sn}/^{112}\text{Sn}$ 6,19 → 7,22/5,43	—	1,13·10 ⁻⁸	255		
228	$^{204}\text{Pb}—^{208}\text{Pb}$ PC	Верт., супр. 0,22/3,8 супр. 0,15—0,20	— C(Cl ₂) LiCl + KCl PbCl ₂ ZnCl ₂ C(Cl ₂) +	110	220	1,86·10 ⁵	640	236	$^{204}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$ 0,0570 → 0,0612/—	1,000227	0,0233	226		
229	$^{204}\text{Pb}—^{208}\text{Pb}$ PC	Верт., супр. 17/— супр. 0,20—0,25	— C(Cl ₂) LiCl + KCl PbCl ₂ ZnCl ₂ C(Cl ₂) +	110	226	1,38·10 ⁵	530	169	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 2,148 → — / 2,272	1,000232	0,0240	226		

ТАБЛИЦА 1 (продолжение)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
230	$^{206}\text{Pb} - ^{208}\text{Pb}$ PC	U, супр. 24/4 супр. 0,20—0,25	— C Pb PbBr ₂ LiBr PbBr ₂ C(Br ₂) +	—	172	$7,42 \cdot 10^4$	590	120	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 2,21 → 2,098 / —	1,000396	0,041	227
231	$^{204}\text{Pb} - ^{208}\text{Pb}$ PC	U, супр. 17/4 Al_2O_3 0,1	— W Pb PbI ₂ C(I ₂) +	180	450	$1,15 \cdot 10^5$	600	81	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 2,07 → — / 2,17	1,000728	0,0753	214
232	То же	То же 24/4	То же	285	425	$1,24 \cdot 10^5$	600	82	То же → — / 2,15	1,000685	$\frac{0,0708}{0,0731^{14}}$	214
233	$^{235}\text{U} - ^{238}\text{U}$ PC	U, кварц 15/7,4 кварц 0,5—0,6	— C(Cl ₂) UCl ₄ C(Cl ₂) +	65	130	$5,43 \cdot 10^4$	615	115	% ^{235}U 0,7205 → 0,7241 / —	1,00036	0,032	228
234	$^{235}\text{U} - ^{238}\text{U}$ BP	Горнз., пирекс 20/30 пирекс 0,135	— Pt(H ₂) HCl UCl ₄ + UO_2Cl_2 Pt(Cl ₂) + 0,10M 0,10M	40	82	$4,16 \cdot 10^5$	18	1408	% ^{235}U 0,7111 → 0,7171 / —	1,0012	0,0945	64
235	$^{234}\text{U} - ^{238}\text{U}$ BP	Верт., пирекс 1,5/1,2 песок 0,03—0,04	— Pt(H ₂) HCl UO ₂ Cl ₂ CdCl ₂ + Cd(OH) ₂ Pt(Cl ₂) +	—	10	—	60	72	% ^{234}U 0,006 → 0,00602 / —	1,0009	—	81
236	$^{35}\text{Cl} - ^{37}\text{Cl}$ PC	U, кварц 60/5 Al_2O_3 0,1	— C(Cl ₂) KCl KBr SiC(Br ₂) —	—	—	$3,64 \cdot 10^4$	825	—	—	1,00345	0,062	200
237	То же	То же	То же	—	—	$3,24 \cdot 10^4$	938	—	—	1,00340	0,061	200
238	» *	» *	» *	—	—	$3,6 \cdot 10^4$	974	—	—	1,00328	0,059	200
239	$^{35}\text{Cl} - ^{37}\text{Cl}$ PC	U, кварц 60/5 Al_2O_3 0,1	— C(Cl ₂) RbCl RbBr SiC(Br ₂) —	—	—	$4,68 \cdot 10^4$	781	—	—	1,00628	0,113	200
240	То же	То же	То же	—	—	$3,42 \cdot 10^4$	881	—	—	1,00628	0,113	200
241	» *	» *	» *	—	—	$4,0 \cdot 10^4$	959	—	—	1,00750	0,135	200
242	$^{35}\text{Cl} - ^{37}\text{Cl}$ PC	U, супр. 20,5 супр. 0,1—0,12	— Zn ZnCl ₂ W —	415	215	$1,54 \cdot 10^5$	600	198	% ^{37}Cl 24,6 → — / 17,55	1,00241	0,043	230
243	$^{35}\text{Cl} - ^{37}\text{Cl}$ PC	—	— Cd CdCl ₂ + Cd CdCl ₂ Cd —	—	—	—	—	—	—	1,00189	0,034	232
244	$^{35}\text{Cl} - ^{37}\text{Cl}$ PC	U, супр. 20/5,5 Al_2O_3 0,1	— Tl TlCl Tl —	100	450	$8,0 \cdot 10^4$	565	50	% ^{37}Cl 24,6 → — / 19,45	1,00433	0,078	231
245	То же	То же	То же	100	350	$1,73 \cdot 10^5$	560	141,5	То же → — / 8,4	1,00472	0,085	231
246	» *	» *	» *	100	500	$1,54 \cdot 10^5$	730	89	То же → — / 17,55	1,00310	0,056	231
247	» *	» *	» *	100	500	$1,54 \cdot 10^5$	690	89	То же → — / 16,50	1,00305	0,055	231
248	» *	» *	» *	100	500	$1,23 \cdot 10^5$	565	69	То же → — / 16,79	1,00422	0,076	231
249	» *	U, супр. 30/5 Al_2O_3 0,1	» *	100	600	$1,15 \cdot 10^4$	565	624	% ^{35}Cl 75,4 → 98,4 / — (0,57 e)	—	—	231
250	$^{35}\text{Cl} - ^{37}\text{Cl}$ PC	U, супр. 20/5,5 супр. 0,1—0,12	— Pb PbCl ₂ W —	130	523	$3,17 \cdot 10^5$	520	168,5	% ^{37}Cl 24,6 → — / 14,1	1,0029	0,052	229
251	$^{35}\text{Cl} - ^{37}\text{Cl}$ PC	U, супр. 8,25/5,5 супр. —	— C(Cl ₂) PbCl ₂ Pb —	110	400	—	520	73	% ^{37}Cl 24,6 → — / 30,2	1,0020	0,036	233

ТАБЛИЦА 1 (продолжение)

№ опыта	Разделяемые изотопы и среда ¹	Характеристика ячейки ²	Электрохимическая цепь ³	Напряжение, в	Сила тока, мА	Количество электричества, кулон	Температура, °C	Продолжительность, час	Содержание изотопов до и → после эксперимента ⁴	μ	—α	Ссылки на литературу
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
252	³⁵ Cl— ³⁷ Cl BP	Гориз., пирекс 10/20 песок 0,15—0,20	+ Pt (O ₂) NaOH NaCl Pt (H ₂) — 1,782 N	80	500	8,5·10 ⁵	50	474	³⁵ Cl/ ³⁷ Cl 3,12 → — /4,18	1,00207	0,037	61
253	³⁵ Cl— ³⁷ Cl BP	Верт., пирекс 2,1/1,2 песок 0,03—0,04	+ Pt(O ₂) LiOH LiCl Li ₂ Cr ₂ O ₇ Li ₂ SO ₄ Pt(H ₂) — 7,5 N	—	11	—	50	12,3	% ³⁷ Cl 24,6 → — /26,6	1,0022	—	80
254	То же	То же 1,1/1,2	+ Pt(O ₂) NaOH NaCl Na ₂ Cr ₂ O ₇ Na ₂ SO ₄ Pt(H ₂) — 5,4 N	—	20	—	50	6,8	То же → — /28,8	1,0021	—	80
255	То же	» » 1,2/0,7	+ Pt (Cl ₂) HCl H ₂ Cr ₂ O ₇ H ₂ SO ₄ Pt (H ₂) — 10 N	—	60	—	50	7,4	То же → — /26,5	1,0015	—	80
256	⁷⁹ Br— ⁸¹ Br PC	U, кварц 60/5 Al ₂ O ₃ 0,1	+ C (Cl ₂) RbCl RbBr SiC (Br ₂) —	—	—	4,68·10 ⁴	800	—	—	1,00275	0,110	200
257	То же	То же	То же	—	—	3,42·10 ⁴	889	—	—	1,00312	0,125	200
258	То же	» »	» »	—	—	2,95·10 ⁴	935	—	—	1,00290	0,116	200
259	То же	» »	» »	—	—	4,0·10 ⁴	967	—	—	1,00278	0,111	200
260	⁷⁹ Br— ⁸¹ Br PC	U, супр. 21/4,4 супр. 0,1—0,12	+ Zn ZnBr ₂ W —	400	171	2,11·10 ⁵	650	337	⁷⁹ Br/ ⁸¹ Br 1,024 → — /1,293	1,000875	0,035	235
261	То же	То же 20/3,9	То же	—	159	1,77·10 ⁵	610	308	То же → — /1,307	1,000875	0,035	235
262	⁷⁹ Br— ⁸¹ Br PC	U, пирекс 20/5 пирекс 0,1—0,12	+ Pb PbBr ₂ W —	182	447	3,0·10 ⁵	400	187	% ⁷⁹ Br 50,414 → — /56,500	1,00111	0,044	234

Примечания к табл. 1

¹ Указаны изотопы элемента, для которых рассчитан масс-эффект. Сокращения: РС — расплавленная соль, ТС — твердая соль, ВР — водный раствор, ЖМ — жидкий металл, ТМ — твердый металл.

² Характеристики ячейки приводятся в следующем порядке: форма делительной трубки, ее материал и размеры: в числителе — длина, см, в знаменателе — внутренний диаметр, мм, материал насадки и размер ее зерен, мм. Сокращения: У—У-образная трубка типа изображенной на рис. 2, в; верт.—вертикальная трубка типа показанной на рис. 3; гориз.—горизонтальная ячейка типа показанной на рис. 3; супр.—стекло супремакс; ЦФ — циркониофосфат.

³ Слева указан «головной» электрод: отрицательный при разделении изотопических катионов, положительный — при разделении анионов. Соль, в состав которой входят разделяемые изотопы, набрана жирным шрифтом, под ней указано содержание этой соли в исходной смеси или концентрация раствора.

⁴ Даются результаты изотопного анализа разделяемого элемента: до и → после опыта (в числителе для катодного конца зоны разделения, в знаменателе — для анодного), причем указаны величины, максимально отличающиеся от исходных (например, если максимальное обогащение данного изотопа обнаружено не в электродном отделении, а в прилегающей к нему части делительной трубки, то приводится последняя величина). В скобках указано количество обогащенной соли (г или см³), если процесс электромиграции вели в препаративных целях.

⁵ Среднее значение μ для опытов 40—42.

⁶ Величина μ для опытов 43—46 вычислена в работе ²⁷⁹.

⁷ Среднее значение μ для опытов 74—77.

⁸ Среднее значение μ для опытов 107—108.

⁹ Среднее значение μ для опытов 189—190.

¹⁰ Среднее значение μ для опытов 192—193.

¹¹ Среднее значение μ для опытов 198—201.

¹² Среднее значение μ для опытов 202—204.

¹³ Среднее значение μ для опытов 224—226.

¹⁴ Среднее значение μ для опытов 231—232.

ки и толщины ее стенок имеет решающее значение. Так, при разделении изотопов Са необходимое обогащение было обеспечено лишь использованием труб из Al_2O_3 некоторых сортов ²⁴³.

Если необходимо обогащать легкие изотопы, в электродное отделение делительной трубки погружается катод под подходящей конструкцией, а несколько анодов симметрично располагаются вокруг трубки, таким образом объем ванны является анодным отделением установки ¹⁸⁴. По достижении стационарного состояния из катодного от деления трубки регулярно отбирают обогащенный материал, а в ванну добавляют эквивалентное количество исходной соли. Напротив, при необходимости обогащения тяжелых изотопов объем ванны является катодным отделением, а из верхнего объема делительной трубки, не занятого насадкой,— анодного отделения — отбирают обогащенный материал ^{20, 213}. Если же в ванну погружены и катодные, и анодные делительные трубы, то на одной установке можно обогащать и легкие, и тяжелые изотопы; для предотвращения нарушения электрического режима отдельных трубок и ванны в целом в ванну должен быть опущен электрод с нулевым потенциалом. Клемм ¹⁷² дал описание принципиальной схемы подобной установки для разделения изотопов Li, в которой отношение числа катодных и анодных трубок равно 1:2, при этом количество материала, обогащенного легким изотопом ⁶Li до 90 at.%, составляет 8,2% от общего количества отбираемой из делительных трубок соли, тогда как на долю обогащенного до 99,974 at.% тяжелого изотопа ⁷Li приходится 91,8% всей соли.

Выбор оптимальных размеров делительной трубки диктуется соотношением между требуемым коэффициентом разделения S и скоростью отбора продукта v_p из установки с учетом механических и теплофизических свойств материалов, выбранных для изготовления установки.

Так, величина S пропорциональна плотности тока, т. е. обратно пропорциональна диаметру трубки, а допустимая скорость отбора, еще не вызывающая серьезных нарушений стационарного состояния, прямо пропорциональна диаметру делительной трубы. Согласно оценке¹⁸⁴ при разделении изотопов Li в расплавленном LiCl при $S = 3-4$ и очень малом отборе оптимальный диаметр трубы равен 10—15 мм, а при значительном отборе (несколько граммов LiCl в день) и при $S = 2$ диаметр надо увеличить до 30 мм.

При обогащении ^7Li от 92,7 до 99,974% ($S = 310$) Клемм¹⁶⁷, пользуясь формулой (24) и требованием минимальных энергетических затрат, нашел оптимальные условия процесса: длина делительной трубы 22,8 см, скорость отбора продукта 2,8 см/день. При этом на каждый грамм лития, обогащенного ^7Li , расходуется 11 квт·час электроэнергии. При обогащении ^6Li от 7,3 до 90% расход энергии¹⁷² составляет 60 квт·час/г. Расход энергии и стоимость CaCl_2 , обогащенного изотопом ^{46}Ca , рассчитали Нойберт и Клемм²⁰⁸; каждому значению суммы накладных расходов при предварительном обогащении ^{46}Ca электромиграцией и последующем дообогащении на электромагнитном сепараторе соответствует единственное значение S , которого надо достичь при электромиграции, чтобы общая стоимость продукта была минимальной. На установке Мене, Дириана и Рота²¹¹ расход электроэнергии на каждый грамм Ca, в котором содержание ^{46}Ca увеличено в два раза по сравнению с исходным, составил 25 квт·час. Оценку энергетических затрат при разделении изотопов K в водном растворе сделал Вестхавер⁶⁶: для обогащения ^{41}K от 14,2 до 21,3% в трубке длиной 4,6 см требуется 14 квт·час на 1 г калия.

Из формулы (37) видно, что основной характеристикой реальной делительной трубы как разделительного устройства⁷⁴ является отношение D'/v , снижение которого составляет, таким образом, одну из главных инженерных задач. Опыт эксплуатации установок крупного масштаба^{20, 167, 184, 192} показывает, что в оптимальных условиях D' не превышает значения D более чем в 3—4 раза, т. е. имеет порядок величины $10^{-4} \text{ см}^2/\text{сек}$. Так как подвижность ионов в расплавленной соли составляет $\sim 10^{-4} \text{ см}^2/\text{в}\cdot\text{сек}$, то при напряженности поля в трубке 3—5 в/см достигается величина h порядка 2—3 мм, т. е. разделительные устройства такого рода могут быть значительно меньше по размерам, чем в других методах разделения изотопов.

IV. ПРИМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОМИГРАЦИИ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ СТРУКТУРЫ И ТРАНСПОРТНЫХ СВОЙСТВ РАСПЛАВЛЕННЫХ СОЛЕЙ

1. Измерение подвижности ионов методом противоточной электромиграции

Ячейка с делительной трубкой может быть использована не только в прикладных целях — для разделения изотопов,— но и как инструмент для научных исследований. Большая часть экспериментов, отраженных в табл. 1, поставлена именно с целью измерения относительной разности подвижностей изотопических ионов — величины, которая необходима для теоретических выводов и обобщений как относительно структуры среды, в которой перемещаются ионы, в частности расплавленных солей, так и механизма самого движения ионов.

Из табл. 1 видно, что масс-эффект обнаруживает тенденцию к уменьшению с увеличением атомного веса разделяемого элемента, что

можно выразить эмпирической формулой²⁹⁰:

$$\mu_+ = \mu' \left(1 + \frac{m_+}{M} \right)^{-1} \quad (38)$$

где μ' — постоянная, $M = km_-$, m_+ и m_- — массы катионов и анионов, входящих в состав соли. Клемм^{279, 208}, опубликовав сводку результатов измерений μ_+ для 17 галогенидов металлов в расплавленном состоянии, отметил интересную закономерность: масс-эффекты изотопических ка-

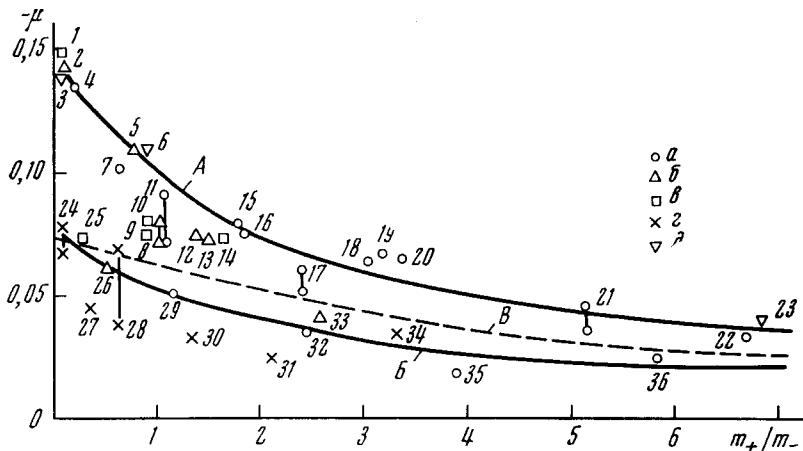


Рис. 4. Графическое выражение «правила для галогенидов» Клемма^{279, 208}. А — кривая $\mu = 0,15 (1 + m_+/2,1 m_-)^{-1}$, Б — кривая $\mu = 0,079 (1 + m_+/2,1 m_-)^{-1}$, В — кривая, разграничающая соли со слоистой и координационной решеткой в твердом состоянии. Экспериментальные точки соответствуют расплавам: а — хлоридов, б — бромидов, в — иодидов, г — нитратов, д — твердым солям, 1 — LiI, 2 — LiBr, 3 — Li₂SO₄, 4 — LiCl, 5 — ZnBr₂, 6 — α-AgI, 7 — MgCl₂, 8 — RbBr, 9 — CdI₂, 10 — SnI₂, 11 — KCl, 12 — CdBr₂, 13 — SnBr₂, 14 — PbI₂, 15 — CuCl, 16 — ZnCl₂, 17 — RbCl, 18 — AgCl, 19 — CdCl₂, 20 — SnCl₂, 21 — TlCl, 22 — UCl₄, 23 — LiH, 24 — LiNO₃, 25 — CaI₂, 26 — CaBr₂, 27 — NaNO₃, 28 — KNO₃, 29 — CaCl₂, 30 — RbNO₃, 31 — CsNO₃, 32 — SrCl₂, 33 — PbBr₂, 34 — TlNO₃, 35 — BaCl₂, 36 — PbCl₂.

тионов солей, имеющих в твердом состоянии слоистую решетку, хорошо укладываются на кривую, описываемую формулой (38), если $\mu' = -0,15$, $k = 2,1$, а для катионов солей, не имеющих слоистой решетки, подходящими являются значения $\mu' = -0,079$, $k = 2,1$. Обе кривые показаны на рис. 4, из которого видно, что все галогениды имеют значения μ_+ , группирующиеся около этих кривых. Попытки подобрать другие значения μ' и k носили частный характер^{8, 200, 227}.

Высказанное Клеммом²⁰⁸ предположение, что при условии справедливости найденной закономерности бромиды Mg, Cd и иодиды Mg, Ca, Zn, Cd, Pb, имеющие слоистую структуру в твердом состоянии, должны в расплаве иметь μ_+ , близкие к кривой А, а бромиды Sr и Ba — близкие к кривой Б, впоследствии было проверено для CaI₂, CdI₂, PbI₂²¹⁴, CdBr₂²¹⁸, а также для SnCl₂²²³, SnBr₂²²³, SnI₂²²⁴. Полученные данные заставили сформулировать найденную закономерность более осторожно²¹⁴, разграничив соли двух типов эмпирической кривой (на рис. 4 она проведена пунктиром), аналитического выражения для которой не найдено.

На рис. 4 нанесены экспериментальные точки также для μ_+ нитратов щелочных металлов и Tl. Лунден и Экхед¹⁹⁶ нашли, что ход μ_+ нитратов

щелочных металлов лучше всего описывается уравнением:

$$-\mu_+ = 0,0848(1 + m_+/46)^{-1}, \quad (39)$$

если взять величины μ_+ при температурах на 5% выше абсолютных температур плавления соответствующих нитратов. Видно, что μ_+ для $TlNO_3$ не подчиняется найденной закономерности. Заметим, что μ_+ для твердых Li_2SO_4 и LiH хорошо укладываются на кривую A .

Попытки найти подобную закономерность для изотопических анионов предпринимались^{229, 235} при отсутствии достаточного экспериментального материала. Из данных табл. 1 можно выделить такие ряды солей в порядке убывания μ_- : $RbCl > TlCl > KCl > PbCl_2 > CdCl_2 > ZnCl_2$ и $RbBr > PbBr_2 > ZnBr_2$. Очевидно, если такого рода закономерность для анионов и существует, то она является более сложной. Во всяком случае, сформулированное Герцогом и Клеммом²³¹ правило, что изотопный эффект подвижности ионов тем больше, чем большим числом возможно более тяжелых противоионов окружены в расплаве разделяемые изотопические ионы, хорошо выполняется для катионов и с большими исключениями для анионов.

Корреляции между μ_+ и ионными радиусами оказываются более четкими, чем между μ_+ и массами ионов. Для нитратов Окада и Сайто^{192, 222} предложили линейную зависимость μ_+ от r_+ , однако выведенная Лунденом и Экхедом¹⁹⁶ эмпирическая формула

$$-\mu_+ = 1/(20,9r_+ - 2,4) \quad (40)$$

дает гораздо лучшее описание такой корреляции, которой подчиняется $TlNO_3$. Отмечено¹⁹⁶, что μ_+ для нитратов лучше удовлетворяют формуле (40), чем (39), а еще лучше — формуле, выражющей корреляцию между μ_+ и объемом V_+ катионов:

$$-\mu_+ = 1/(9,91 + 1,51V_+). \quad (41)$$

Так, отклонение экспериментальных значений μ_+ для изотопов Li от вычисленных по формулам (39), (40) и (41) составляет соответственно 53, 1 и 0,4%. Для галогенидов Клемм²⁷⁹ нашел, что корреляция между μ_+ и r_+/r_- выполняется более строго, чем между μ_+ и m_+/m_- .

Изменение масс-эффекта с температурой изучалось для ряда солей. Во всех случаях получена линейная зависимость, выражаемая эмпирическими формулами типа:

$$-\mu = a[1 + b(t - t_0)] \quad (42)$$

где a , b — постоянные коэффициенты, t_0 — фиксированное значение температуры, °С. Величины a , b и t_0 , а также температурные интервалы, для которых выведены выражения (42), приводятся в табл. 2.

Из табл. 2 видно, что для изотопов Tl и Cl в $TlCl$, изотопов Sn в $SnCl_2$ и Pb в $PbCl_2$ масс-эффект уменьшается с температурой, для изотопов Li в твердом Li_2SO_4 , Cl в $RbCl$ и Br в $RbBr$ почти не зависит от температуры, а в остальных случаях растет с температурой. Некоторые расхождения имеются в результатах разных авторов, например, по данным¹⁹⁶ μ_+ изотопов Li в $LiNO_3$ возрастает с температурой, по данным^{14, 172} он уменьшается (в работе¹⁴ коэффициенты формулы (42) не рассчитывались). Лунден и Экхед¹⁹⁶ высказали некоторые предположения относительно причин таких расхождений, но в то же время подчеркнули сильное влияние трудно контролируемых параметров на результаты экспериментов и снижение тем самым достоверности получаемых данных.

ТАБЛИЦА 2

Значения постоянных a , b и t_0 в выражении (42). В формулах солей жирным шрифтом набраны элементы, для изотопов которых найдено это выражение

№	Расплавленная соль	a	b	t_0	Температурный интервал, °C	Ссылки на литературу
1	LiCl	0,111	+0,00237	610	670—900	195
2	LiNO_3	$0,0718 \pm$ $\pm 0,0007$	$-0,00067 \pm$ $\pm 0,00024$	360	265—460	192
3	LiNO_3	$0,0860 \pm$ $\pm 0,0012$	+0,00023 $\pm 0,00024$	375	313—488	196
4	$^6\text{LiCl} - ^7\text{LiCl}^1$	0,335	+0,000412	610	620—780	195, 291
5	$^6\text{LiNO}_3 - ^7\text{LiNO}_3^1$	0,167	+0,000976	254	280—440	195
6	Li_2SO_4	$0,143 \pm$ $\pm 0,009$	$-0,0003 \pm$ $\pm 0,0006$	600	600—790	236—238
7	$\text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{K}_2\text{SO}_4^2$	0,129	+0,000735	625	625—835	193
8	KNO_3	$0,0385 \pm$ $\pm 0,0012$	$+0,00324 \pm$ $\pm 0,00039$	337	354—586	201
9	KCl	0,071	+0,0013	820	820—1020	200
10	KCl	0,062	-0,0001	820	820—980	200
11	RbCl	0,048	+0,0012	750	750—980	200
12	RbCl	0,109	+0,0013	790	790—960	200
13	RbBr	0,072	+0,0003	740	740—950	200
14	RbBr	0,115	+0,0001	800	800—970	200
15	TlCl	0,045	-0,001	470	470—680	221
16	TlCl	0,077	-0,00192	565	565—730	221
17	SnCl_2	0,069	-0,0003	340	340—590	223
18	PbCl_2^3	0,024	-0,033	530	530—640	226

¹ Вычислено авторами по результатам измерения отношения удельных электропроводностей изотопических солей литья.

² Вычислено нами по результатам опытов 96, 97, 98, 100 табл. 1.

³ Вычислено нами по результатам опытов 228, 229 табл. 1.

Масс-эффекты для изотопов 5 элементов измеряли в следующих смесях расплавленных солей (эти набраны жирным шрифтом): $\text{LiCl} - \text{KCl}^{159}$, $\text{LiBr} - \text{NaBr}$ и $\text{LiB} - \text{KBg}^{20, 178, 180, 182, 183, 186, 197}$, $\text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{K}_2\text{SO}_4^{193, 194}$, $\text{LiNO}_3 - \text{Li}_2\text{SO}_4^{192}$, $\text{LiCl} - \text{PbCl}_2^{165}$, $\text{SnCl}_2 - \text{PbCl}_2^{225}$, $\text{CdBr}_2 - \text{Cd}^{218}$, $\text{CdCl}_2 - \text{Cd}^{232}$. В большинстве случаев измерения вели в узком интервале составов, вероятно, поэтому четкой зависимости μ от химического состава расплава обнаружить не удалось. В работах Шемла с сотрудниками показано, что изменение в процессе электромиграции содержания LiBr и KBg в делительной трубке не оказывало видимого влияния на ход разделения изотопов Li и K. Напротив, Клемм и Монзе¹⁶⁵ провели изучение изменения μ с изменением состава системы $\text{LiCl} - \text{PbCl}_2$ и показали, что в интервале 100—25 мол. % LiCl масс-эффект изотопов Li действительно практически не изменяется, но при меньшем содержании этой соли μ резко увеличивается, как это видно из данных табл. 1 (опыты 4—9): при 5,3 мол. % LiCl — $\mu_+ = 0,296$. Этой закономерности полностью соответствует величина $-\mu_+ = 0,32$ для изотопов K в смеси $\text{LiCl} - \text{KCl}$, содержащей 2 мол. % KCl^{159} (табл. 1, опыт 109). Аномально высокое значение $-\mu_+ = 0,261$ для изотопов Li в LiBr , полученное Лунденом¹⁶⁴ (табл. 1, опыт 19), объясняется высоким содержанием примесей других солей в расплаве LiBr , что установлено контрольными опытами^{173, 174} (табл. 1, опыты 20—25). По-видимому, эта закономерность является широко распространенной: как показал Клемм²¹⁶, при диффузии H_2 в твердом Pd , Li в жидком Pb и Cu в

твердом Ag_2S значения масс-эффектов соответственно равны $-0,45$, $-0,47$ и $-0,44$, т. е. на порядок выше, чем μ этих катионов в расплавленных солях; общим же для всех этих процессов является разбавленное состояние разделяемых частиц. В то же время в системе $\text{SnCl}_2-\text{PbCl}_2$ в интервале концентраций SnCl_2 10—80 мол. % для изотопов Sn найдено²²⁵ $-\mu_+ = 0,012$ (табл. 1, опыты 224—226), что в 5 раз меньше значения масс-эффекта в чистом SnCl_2 .

Клемм и Монзе¹⁶⁵ предложили методику измерения абсолютной разности подвижностей изотопических ионов Li в системе $\text{LiCl}-\text{PbCl}_2$. Расчетная формула:

$$\Delta^{ik}\omega = -\frac{\kappa}{Q} \left(\frac{i_N}{i_c} - \frac{k_N}{k_c} \right) = -\frac{\kappa x' A}{Q} \left(\frac{i_\gamma}{i_{\gamma_0}} - \frac{k_\gamma}{k_{\gamma_0}} \right) \quad (43)$$

где κ , i_c и k_c — удельная электропроводность и мольные концентрации компонентов в расплавленной соли исходного состава, i_N и k_N — количества молей компонентов в зоне обогащения x' после прохождения через нее Q кулонов электричества, остальные обозначения те же, что и в формуле (31). При изменении мольной доли LiCl от 1,0 до 0,053 величина $\Delta^{6,7}\omega$ возрастает от $3,93 \cdot 10^{-5}$ до $7,10 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{в.сек}$.

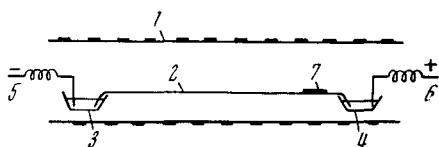
Метод противоточной электромиграции оказался весьма плодотворным при изучении транспортных свойств не только изотопических ионов, но и ионов разных элементов в смесях расплавленных солей. Этим методом измеряли относительные подвижности ионов Li^+ и Pb^{2+} в $\text{LiCl}-\text{PbCl}_2$ ¹⁶⁵; Li^+ , Na^+ и K^+ в различных смесях их бромидов^{20, 23, 178, 180} и нитратов^{23, 188, 190, 292, 293}; Na^+ , K^+ и Rb^+ в смесях их нитратов²⁹⁴; Li^+ и K^+ в $\text{Li}_2\text{SO}_4-\text{K}_2\text{SO}_4$ ¹⁹³; Li^+ , K^+ и Ag^+ в $\text{LiNO}_3-\text{KNO}_3-\text{AgNO}_3$ ²⁹⁴; Li^+ и Ca^{2+} в $\text{LiNO}_3-\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ²⁹⁴; Li^+ и Ag^+ в $\text{Li}_2\text{SO}_4-\text{Ag}_2\text{SO}_4$ ¹⁹³; Ca^{2+} , Sr^{2+} и Ba^{2+} в смесях их бромидов^{211, 295}; Li^+ , K^+ и Ca^{2+} в смесях их бромидов²¹¹; Sn^{2+} и Pb^{2+} в $\text{SnCl}_2-\text{PbCl}_2$ ²²⁵; Cl^- и NO_3^- в $\text{AgCl}-\text{AgNO}_3$ ²⁹⁶; NO_3^- в $\text{NiNO}_3-\text{KNO}_3$ ²⁹⁷; Cd , растворенного в CdCl_2 ²³² и в CdBr_2 ²¹⁸, а также Pb , растворенного в PbCl_2 ²⁹⁸. Методику измерения чисел переноса ионов в индивидуальных расплавах разработали Фишер и Клемм²⁹⁹ и измерили их температурную зависимость в TiCl и ZnCl_2 ; общую феноменологическую теорию измерения переноса в расплавленных солях этим методом предложил Клемм³⁰⁰.

2. Измерение подвижности ионов методом электромиграции зоны

Процесс электромиграции ионов можно исследовать и без создания противотока электролита, используя принципы классического электрофореза на бумаге³⁰¹. Для расплавленных солей схема экспериментальной установки¹⁴ представлена на рис. 5: внутри трубчатой электрической печи (1) в строго горизонтальном положении укреплена предварительно промытая в кислотах, прокаленная и пропитанная расплавленной солью-растворителем асбестовая лента (2) (типичные размеры $600 \times 12 \times 0,3 \text{ мм}$), концы которой опущены в ванночки (3, 4) с расплавом той же соли, куда помещены также токоподводящие электроды (5, 6). Методика исследования заключается в нанесении на один конец асбестовой ленты нескольких mg соли, содержащей исследуемые изотопы, и пропускании постоянного тока через систему, под действием которого исходное пятно (зона) изучаемой соли (7) движется вдоль асбестовой ленты. Если зона содержит радиоактивные изотопы, за ее движением удобно следить с помощью счетчика. Из-за различия в подвиж-

ностях изотопических ионов происходит перераспределение их концентраций внутри зоны в направлении пути миграции: более подвижные легкие изотопы накапливаются у переднего края зоны, а более медленные тяжелые — у заднего. Эксперимент продолжается 2—4 часа, после

Рис. 5. Схема экспериментальной установки для изучения электромиграции зоны¹⁴, пояснения в тексте



чего асбестовую ленту с затвердевшими солями разрезают в области, занятой зоной, на поперечные полоски шириной ~5 мм, в каждой из которых определяют изотопный состав изучаемого элемента, а если необходимо, то проводят химический анализ смеси солей. Типичные результаты опыта по электромиграции зоны в расплавленных солях представлены на рис. 6.

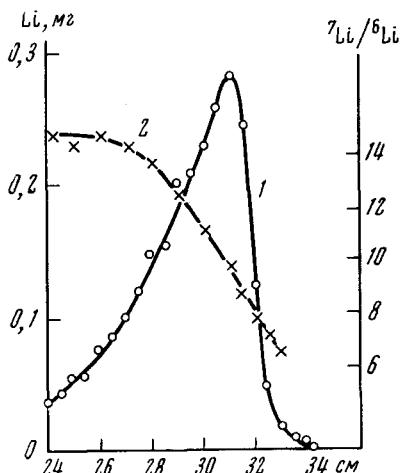


Рис. 6. Распределение концентрации Li (кривая 1) и изотопного отношения $^{7}\text{Li}/^{6}\text{Li}$ (кривая 2) вдоль пути миграции зоны после окончания опыта¹²

Феноменологическая теория электромиграции зоны проще, чем противоточной электромиграции. Шемла^{10, 13} показал, что перемещение зоны в направлении электрического поля и расширение ее границ за счет диффузии можно считать в первом приближении процессами независимыми. Тогда замена переменных $y = x - \Delta v \cdot t$ в уравнении (7) приводит к уравнению закона Фика:

$$\frac{\partial \gamma}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \gamma}{\partial y^2}, \quad (44)$$

где используется коэффициент молекулярной диффузии D , а не коэффициент перемешивания D' . Заметим, что фактически диффузия и электромиграция не являются независимыми процессами, и конечное распределение компонентов при электромиграции зоны, как показал Арникар^{48, 49, 302}, не идентично их распределению при чистой диффузии. Отличие фактической кривой распределения изотопов Li вдоль зоны от симметричной кривой Гаусса хорошо видно на рис. 6. Для расчета относительной разности подвижностей изотопических ионов строят кривые распределения концентраций каждого изотопа вдоль зоны, используя кривые 1 и 2, показанные на рис. 6. Полученные кривые распределения

изотопов аналогичны кривой I распределения элемента, но их максимумы смещены на некоторое расстояние $\Delta x'$; нетрудно показать, что

$$\frac{\Delta w}{w} = \frac{\Delta x'}{x'} \quad (45)$$

где x' — путь, пройденный всей зоной. Критическое обсуждение этой формулы дается в работах^{14, 303}. Экспериментальные условия и результаты измерения подвижностей изотопических ионов методом электромиграции зоны в расплавленных солях сопоставлены в табл. 3; для сравнения приведены также некоторые данные по водным растворам, где в качестве подложки использовали различные сорта бумаги.

Как и противоточная электромиграция, метод электромиграции зоны широко используется для измерения электротранспортных характеристи-

ТАБЛИЦА 3

Экспериментальные условия и результаты, полученные методом электромиграции зоны

№№	Рабочая соль	Среда-растворитель ¹	Градиент потенциала, в/см	Путь зоны, см	Температура, °C	a	$-\mu$	Ссылки на литературу
1	LiNO ₃	NaNO ₃ +KNO ₃	10	26,0	250	1,0137	0,089	14
2	То же	То же	10	23,4	300	1,0102	0,067	14
3	»	»	6	21,0	350	1,0090	0,0585	14
4	»	»	10	31	350	1,014	0,091	11, 12
5	»	»	16	20	300	1,03	0,19	240
6	LiNO ₃	10% раствор NH ₄ NO ₃	1,5	—	комн. ⁴	1,0036	0,023	10, 13, 45
7	То же	То же	4	56	комн. ⁴	1,0038	0,024	139
8	NaNO ₃	NaNO ₃ +KNO ₃	14	35	300	1,010	0,10	12, 241
9	То же	LiNO ₃	10	30	305	1,0040	0,046	243
10	»	То же	10	30	355	1,0058	0,067	243
11	»	NaNO ₃	10	30	358	1,0070	0,080	243
12	»	KNO ₃	10	30	358	1,0088	0,101	243
13	»	CsNO ₃	10	30	435	1,0057	0,0655	243
14	»	NaNO ₃ +KNO ₃ ²	10	30	355	1,0071	0,0815	243
15	»	NaNO ₃ +KNO ₃ ³	10	30	355	1,0080	0,092	243
16	»	NaNO ₃ +KNO ₃	10	30	255	1,0053	0,061	243
17	NaNO ₃	NaNO ₃ +KNO ₃	10	30	304	1,0060	0,069	243
18	То же	То же	10	30	340	1,0076	0,086	243
19	»	»	10	30	374	1,0090	0,104	243
20	»	»	10	30	404	1,0076	0,086	243
21	»	»	10	30	434	1,0073	0,084	243
22	NaNO ₃	0,04% раствор NaCl	12,5	—	комн. ⁴	1,003	0,035	133
23	То же	Раствор NaNO ₃	17,5	—	1	1,0029	0,038	140
24	»	То же	17,5	—	26	1,0048	0,055	140
25	»	»	17,5	—	38	1,0065	0,075	140
26	»	»	17,5	—	49	1,0083	0,095	140
27	KNO ₃	NaNO ₃ +KNO ₃	10	40	350	1,00274	0,0548	14
28	RbNO ₃	NaNO ₃	9,1	42	350	1,00158	0,0691	10, 12, 14, 242
29	RbNO ₃	Раствор NaNO ₃	17,5	—	3	1,0011	0,047	141
30	То же	То же	17,5	—	28,5	1,0014	0,060	141
31	»	»	17,5	—	48	1,0017	0,073	141
32	CsNO ₃	NaNO ₃ +KNO ₃	10	41	350	1,0027	0,060	13, 14
33	То же	NaNO ₃	10	40	350	1,0036	0,080	10
34	»	Раствор NaNO ₃	—	40	35	1,0097	—	12

¹ Смесь NaNO₃+KNO₃ везде содержит 45 вес. % NaNO₃.

² Смесь содержит 75 вес. % NaNO₃.

³ Смесь содержит 25 вес. % NaNO₃.

⁴ Комнатная температура.

стик ионов в расплавленных солях. В качестве подложки применяют, кроме асбеста, также ткань из стеклянного волокна и пластиинки из спеченного порошка Al_2O_3 . Этим методом измерены подвижности и числа переноса ионов щелочных металлов, Ag и Tl в чистых нитратах щелочных металлов^{11, 12, 243, 303–512} и в их смесях^{313–315}, ионов щелочноземельных металлов в нитратах щелочных металлов^{11, 12, 303, 313, 314, 316} и их смесях с нитратами щелочноземельных металлов^{317, 318}, ионов многовалентных металлов — Cu , Zn , Cd , Co , Cr , Ce , Pb , Th — в нитратах щелочных металлов^{313, 314, 319}, в KSCN ³¹⁹ и в эвтектике $\text{LiCl}—\text{KCl}$ ^{313, 320}, анионов Cl^- , Br^- и NO_3^- в нитратах щелочных металлов^{11, 12, 243, 303, 306, 315}. В этих работах широко использовались радиоактивные изотопы в качестве метки, с помощью которой можно следить за перемещением зоны вдоль пути миграции.

3. Сопоставление двух методов электромиграции. Система отсчета

Сравнение данных табл. 1 и 3 показывает, что значения масс-эффекта, определенные для изотопов, входящих в состав одной и той же соли, методами электромиграции зоны и противоточной электромиграции, довольно близко совпадают. Подробное сопоставление результатов двух методов для расплавленных нитратов провел Лунден³²¹. В то же время из табл. 3 видно, что масс-эффект сложным образом зависит как от массы элемента, так и от состава среды-растворителя, пропитывающего асбестовую подложку, а также от температуры. Действие всех этих факторов на подвижность изотопических ионов находится в тесной взаимной связи, поэтому для установления общих закономерностей надо принимать во внимание весь экспериментальный материал, накопленный к настоящему времени и приведенный в табл. 1, 2 и 3. Попытки интерпретации экспериментальных данных, основанные на учете отдельных (зачастую только собственных) измерений, рассматриваются ниже.

При сравнении масс-эффектов, полученных разными методами, и оценке их достоверности надо учесть, что всякое определение скорости предполагает наличие соглашения о системе отсчета; в данном случае это выбранный внутри или вне электролита такой объект, относительно которого измеряют скорость движения рассматриваемых ионов. «Удобной»²⁹⁵ является такая система отсчета, при которой коэффициент разделения α не зависит от напряженности электрического поля в электролите. В зависимости от среды, в которой мигрируют ионы, выбирают различные системы отсчета²⁷⁹: в твердых телах — их поверхность или неподвижную кристаллическую решетку, в растворах — растворитель, в расплавленных солях — центр тяжести противоположно заряженных ионов, в жидких металлах — поток электронов проводимости. В чистых расплавленных солях выбор системы отсчета является вопросом принципиальным, с решением которого связан спор о целесообразности применения понятия числа переноса к таким солям^{19, 300, 322–324}. Если за систему отсчета выбраны противоионы, то число переноса рассматриваемых ионов равно единице, т. е. только они считаются носителями тока и перемещаются внутри расплава, а противоионы покоятся (отсюда возникает понятие о квазикристаллической решетке в расплавленных солях). Однако физически не исключена возможность перемещения как катионов, так и анионов относительно стенки сосуда, которую также можно выбрать за неподвижную систему отсчета; в этом случае оба типа ионов имеют числа переноса меньше единицы. Возможное смешение расплава в целом относительно стенок сосуда вносит большую ве-

роятность ошибочного измерения этих величин. Применение пористой диафрагмы — насадки в делительной трубке или асбестовой подложки — способствует снижению вероятности такого смещения в идеальном случае до нуля, что и выражается формулой (3). Измерение чисел переноса и подвижностей ионов относительно этих двух систем отсчета — противоионов, находящихся внутри расплавленной соли, и пористой диафрагмы, находящейся вне соли, — дает различные значения этих величин, которые Клемм^{19, 300} предложил называть соответственно «внутренними» и «внешними». Формула (29), которая является определением масс-эффекта, показывает, что от выбора системы отсчета зависит только одна величина — средняя подвижность разделяемых изотопических ионов:

$$w = \frac{\sum_i^i w^i \gamma}{\sum_i^i \gamma}. \quad (46)$$

В соответствии с изложенным, внутренние подвижности ионов по абсолютной величине больше, чем внешние, поэтому внутренние масс-эффекты, измеренные методом противоточной электромиграции, должны быть меньше внешних, измеренных методом электромиграции зоны в идентичных условиях. Сравнение величин μ в табл. 1 и 3 для нитратов щелочных металлов показывает, что это положение в общем соблюдается.

4. Представления о структуре расплавленных солей и механизме движения ионов

Среди многочисленных работ, посвященных теоретическим представлениям о внутреннем строении расплавленных солей и механизме перемещения ионов в них под действием электрического поля, рассмотрим только те, которые связаны с проблемой подвижности изотопических ионов и процессом их разделения. Однозначно причины возникновения изотопного эффекта при электромиграции не установлены. Обычно исследователи выбирают наиболее обоснованную, по их мнению, модель строения расплавленной соли и взаимодействия между частицами и вычисляемые на основании этой микромодели макропараметры сравнивают с полученными экспериментальным путем.

Для объяснения различия в подвижностях изотопических ионов в расплавленных солях используют следующие представления. Пусть элемент, изотопы которого подлежат разделению, может находиться в нескольких состояниях (свободные ионы, ионные пары и т. д.). Пусть мольная доля элемента в состоянии l равна $\Gamma_l = C_l/C$, где C — мольная концентрация элемента в расплаве, C_l — концентрация частиц в состоянии l , $\sum_l \Gamma_l = 1$. Мольная доля i -го изотопа данного элемента в этом состоянии $i\gamma_l = iC_l/C_l$, $\sum_i i\gamma_l = 1$; подвижность i -го изотопа в электрическом поле:

$$i w = \frac{\sum_l \Gamma_l^i \gamma_l^i w_l}{\sum_l \Gamma_l^i \gamma_l^i}. \quad (47)$$

Если константа равновесия реакции обмена изотопов j и k между со-

стояниями l и m :

$${}^{ik}K_{lm} = \frac{i\gamma_l^k \gamma_m}{i\gamma_m^k \gamma_l} \quad (48)$$

отличается от единицы, то разность подвижностей двух изотопов в электрическом поле ³²⁵:

$$\Delta {}^{ik}\omega = {}^i\omega - {}^k\omega = \sum_l \Gamma_l \left[{}^i\omega_l - {}^k\omega_l + \left(\omega_l - \sum_r \Gamma_r \omega_r \right) ({}^{ik}K_{lm} - 1) \right]. \quad (49)$$

Так как подвижность элемента в целом складывается из подвижностей его частиц, находящихся в разных состояниях: $\omega = \sum_r \Gamma_r \omega_r$, то из формул (29) и (49) следует ²⁹⁰:

$$\mu \frac{\Delta m}{m} = \frac{\Delta \omega}{\omega} = \sum_l \Gamma_l \frac{\Delta \omega_l}{\omega} + \sum_l \Gamma_l \left(\frac{\omega_l}{\omega} - 1 \right) ({}^{ik}K_{lm} - 1). \quad (50)$$

Клемм 215, 231, 290 нашел путем численных оценок, что в расплавленных солях эффект, основанный на равновесии изотопного обмена между различными состояниями, не играет существенной роли, т. е. в уравнении (50) второй суммой можно пренебречь. Существует, однако, прямо противоположное мнение ²⁴³: основной вклад в величину $\Delta \omega / \omega$ вносит именно эффект изотопного обмена, и в формуле (50) первая сумма пренебрежимо мала по сравнению со второй.

Если определить «число самопереноса» T как отношение внешних и внутренних ω подвижностей ионов разделяемого элемента ¹⁹:

$$T = \frac{u}{\omega}, \quad (51)$$

то, считая вторую сумму в (50) близкой к нулю, можно это уравнение переписать:

$$\mu = T \sum_l \frac{\gamma_l u_l}{\gamma u} \cdot \frac{\Delta u_l}{u_l} \cdot \frac{m}{\Delta m}, \quad (52)$$

так как $\Delta u_l = \Delta \omega_l$. Достаточно различать только два состояния частиц в ионных жидкостях ^{261, 262}: подвижное и неподвижное. Используя понятия теории абсолютных скоростей реакций, к подвижным можно отнести ¹⁶⁷ активированные ионы, т. е. занимающие в квазикристаллической решетке промежуточные места, места соседние с дырками и т. д. Таким образом, подвижные ионы мигрируют сквозь квазикристаллическую решетку, образованную неподвижными частицами, совершая самоизвестные перескоки между соседними положениями равновесия со средней частотой z_s в секунду ²¹⁶. Частота z_s спонтанных скачков пропорциональна частоте v тепловых колебаний ионов, которая, в свою очередь, пропорциональна $(m')^{-1/2}$, где $m' = mM/(m+M)$, m — масса иона, совершающего скачок, M — условно сосредоточенная в точке суммарная масса частиц, окружающих этот ион непосредственно перед скачком и испытывающая связанные с ним колебания ²⁹⁰. Так как в (52) суммирование ведется только по подвижным состояниям $l = b$, то $\Delta u_l/u_l = \Delta u_b/u_b = \Delta v/v = -\frac{1}{2} \Delta m'/m'$, и формула (52) получает вид:

$$\mu = -\frac{1}{2} T \frac{\Delta m'}{m'} \cdot \frac{m}{\Delta m} \sum_b \frac{\gamma_b u_b}{\gamma u}. \quad (53)$$

Средняя скорость миграции подвижных ионов u_b пропорциональна общему числу их скачков в секунду $z = z_s + z_i$, где z_i — частота индуцированных скачков, вызванных процессами в ближайшем окружении данного иона, например, скачками соседних ионов. Поэтому

$$\sum_b \frac{\gamma_b u_b}{\gamma u} = \frac{\gamma_s u_s + \gamma_i u_i}{\gamma u} = \frac{z_s + z_i}{z}. \text{ Если учесть, что частота индуцированных}$$

скаков не зависит от массы изотопических ионов и, переходя от конечных разностей Δm и $\Delta m'$ к бесконечно малым dm и dm' , провести дифференцирование, то из (53) получим:

$$\mu = -\frac{1}{2} T \frac{z_s}{z} \left(1 + \frac{m}{M}\right)^{-1}. \quad (54)$$

Таким образом, формула (38) получает теоретическое обоснование и входящая в нее постоянная μ' интерпретируется как $-\frac{1}{2} T \frac{z_s}{z}$.

Далее полезно ввести понятие собственной подвижности изотопического иона ω_0 — его подвижности в изотопически чистом соединении, когда расплавленная соль содержит только данный изотоп рассматриваемого элемента. Поскольку $\omega = \Lambda/F$, где Λ — эквивалентная электропроводность расплавленной соли, F — число Фарадея, то отношение ω_0 двух изотопических ионов равно отношению Λ изотопически чистых расплавленных солей, а так как различием в молярных объемах таких солей можно пренебречь¹⁹⁵, то это отношение равно отношению их удельных электропроводностей κ , которые можно найти экспериментальным путем. К настоящему времени κ определены для ${}^6\text{LiCl}$ — ${}^7\text{LiCl}$ ^{195; 291}, ${}^6\text{LiNO}_3$ — ${}^7\text{LiNO}_3$ ¹⁹⁵ и ${}^6\text{Li}_2\text{SO}_4$ — ${}^7\text{Li}_2\text{SO}_4$ ³²⁶.

При отсутствии всякого взаимодействия между движущимися ионами масс-эффект принимает предельно высокое значение²⁷⁹ $\mu = -0,5$. Но в реальном веществе этим взаимодействием пренебречь нельзя. Даже в ионном газе, который может быть настолько разрежен, что можно учитывать только двойные столкновения, а воздействием электрических зарядов окружающих ионов, т. е. ионной атмосферой можно пренебречь, собственная подвижность ионов зависит от приведенной массы катионов и анионов, из которых этот газ состоит^{25, 200}:

$$\omega_0 = A \left(\frac{m_+ \cdot m_-}{m_+ + m_-} \right)^{-1/2}, \quad (55)$$

где A — не зависящий от масс множитель. Тогда собственный масс-эффект:

$$\mu_0 = \frac{\Delta \omega_0}{\omega_0} / \frac{\Delta m}{m} \approx \frac{\partial \ln \omega_0}{\partial \ln m} = -\frac{1}{2} \left(1 + \frac{m_+}{m_-}\right)^{-1}. \quad (56)$$

Для LiCl , LiNO_3 и Li_2SO_4 расчет по формуле (56) дает соответственно $\mu_0 = -0,42$, $-0,45$ и $-0,47$, тогда как измеренные в расплавленных солях величины^{195, 326} $\mu_0 = -0,35$, $-0,18$ и $-0,28$. Это свидетельствует о том, что влияние массы анионов на собственную подвижность катионов в расплавленных солях сильнее, чем в ионном газе. Отношение $n = -\mu_0/\mu$ интерпретируется^{195, 326, 327} как среднее число катионов, которые принимают участие в элементарном акте процесса электромиграции будучи связаны в одну группу. Для указанных солей лития $n=2,39$, $2,56$ и $2,0$. Можно ли эти числа связать с числом спонтанных и индуцированных скачков ионов и каким образом, еще подлежит уточнению; во всяком случае, эти данные отражают тот факт, что в расплавленных солях движение ионов не может происходить независимо друг от друга.

Более детальную модель структуры расплавленных солей на основании данных по их электропроводности, электромиграции и диффузии ионов предложить пока не удается. Так, Клемм³⁰⁰ при рассмотрении феноменологии переноса ионов в чистых расплавленных солях показал, что невозможно выбрать лучшую среди моделей, предполагающих, что расплавленная соль состоит из двух компонентов (катионы и анионы), или из трех (катионы, анионы и квазикристаллическая решетка), или из четырех (катионы, анионы, решетка и нейтральные комплексы). Лунден³²⁸ в применении специально к расплавленным нитратам щелочных металлов нашел, что для всех трех моделей рассчитываемые из них

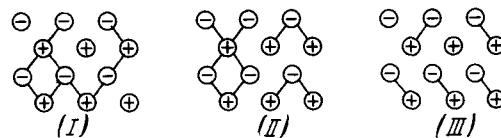


Рис. 7. Модель изменения структуры расплавленной соли с повышением температуры²⁵, пояснения в тексте

величины качественно совпадают с экспериментальными. Попытки применить аналогичные модели к растворам Cd в CdCl₂²³² и Pb в PbCl₂²⁹⁸ также показали невозможность однозначно выбрать одну из них на основании данных только по транспортным свойствам расплавленных солей.

Теоретические представления, объясняющие температурную зависимость масс-эффекта, изменялись и уточнялись по мере накопления экспериментальных данных^{25, 167, 200, 231, 279, 303}. В работе²⁵ предложена модель, учитывающая последние результаты измерений μ при разных температурах. Структура ионного расплава с повышением температуры проходит последовательно через три различные стадии (рис. 7): при низких температурах преобладает квазикристаллическая структура — решетка с немногими свободными ионами внутри (стадия I); затем решетка распадается на полионные группы, несущие электрический заряд (стадия II); при очень высоких температурах расплав состоит в основном из нейтральных ионных пар с небольшой долей свободных ионов (стадия III). Очевидно, что для большого значения μ ситуация во второй стадии менее благоприятна, чем в стадиях I и III, где имеется относительно большее количество подвижных групп ионов. По экспериментальным данным μ больше в твердых солях, чем в расплавленных, а выше приведенные оценки показывают, что в ионном газе μ также должно быть больше, чем в расплаве. Таким образом при переходе от твердого тела через расплав к газу масс-эффект имеет тенденцию проходить через минимум (при этом в точках плавления и кипения плавный ход функции может скачкообразно нарушаться²⁰⁰). Сравнивая эту модель с данными табл. 2, можно предполагать, что, например, расплавленные TlCl и PbCl₂, находятся где-то между стадиями I и II, а расплавленные галогениды щелочных металлов — где-то между стадиями II и III. Вкладом квантово-механических эффектов в изотопные различия в подвижностях легких элементов типа Li при высоких температурах можно пренебречь^{195, 200}, однако в LiNO₃ электромиграция идет при относительно низких температурах, и эти эффекты могут сказываться. Отсюда отличие температурной зависимости μ_+ этой соли от других солей щелочных металлов. «Необычный» с точки зрения этой модели ход

μ для изотопов Na в эвтектике $\text{NaNO}_3-\text{KNO}_3$ (опыты 16—21, табл. 3) авторы²⁴³ объясняют преобладающим влиянием на величину μ при низких температурах доли связанных перемещений ионов, которая растет с температурой, а при высоких температурах — преобладающим влиянием константы изотопного обмена (48) между ионами и нейтральными комплексами, которая уменьшается с температурой. По-видимому, эти представления в целом не противоречат модели трех стадий, а упомянутые выше категорические утверждения об относительном вкладе первой и второй суммы в выражении (50) в величину μ подлежат уточнению. Видимо, наиболее правильно предположение, что разделение изотопов при электромиграции ионов протекает параллельно по нескольким механизмам²⁷⁹, относительный вклад которых в суммарный эффект меняется с температурой.

ДОПОЛНЕНИЕ

После поступления статьи в редакцию опубликованы монография³²⁹ и ряд статей по электромиграции ионов в расплавленных солях^{330—339}, водных растворах³⁴⁰ и твердых солях³⁴¹.

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Kendall, Proc. Roy. Soc. Edinburgh, **57**, 182 (1937).
2. K. Westermark, Tekn. Tidskr., **78**, 160 (1948).
3. Angew. Chem., **61**, 108 (1949).
4. H. Martin, Angew. Chem., **62**, 121 (1950).
5. A. Lundén, Kosmos (Stockholm), **31**, 105 (1953).
6. J. V. Iribarne, Chemía (Argentina), **16**, 41 (1955).
7. A. Kleemann, Physikertagung Wiesbaden 1955, Physik-Verlag, Mosbach, 1956, стр. 73.
8. A. Lundén, Thesis, Gothenburg, 1956.
9. A. Lundén, Proc. Intern. Sympos. Isotope Separation Amsterdam, 1957, North-Holland Publ. Co., 1958, стр. 283.
10. M. Chemla, Там же, стр. 288.
11. H. J. Arnikar, M. Chemla, J. Appl. Radiation a. Isotopes, **2**, 261 (1957).
12. Proc. Intern. Conf. Radioisotopes in Scient. Res., Paris, 1957, Pergamon Press, 1958, Vol. 2, стр. 421.
13. M. Chemla, J. Chromatography, **1**, 2 (1958).
14. H. J. Arnikar, Ann. de Physique, **4**, 1291 (1959).
15. H. C. Cole, H. London, в кн.: Separation of Isotopes, G. Newnes Ltd., London, 1961, стр. 381.
16. M. Gazith, A. Roy, Israel Atomic Energy Commis. (Repts), № 832 (1963); РЖХим., 1965, 1Б325.
17. M. Gazith, A. Roy, Electrochem. Technol., **2**, 85 (1964).
18. R. Gallone, в кн. Encyclopedia of Electrochemistry, Reinhold, N. Y., 1964, стр. 747.
19. A. Kleemann, в кн. Molten Salt Chemistry, M. Blander, ed., J. Wiley, New York — London — Sydney, 1964, стр. 535.
20. J. Périé, Thèse, Paris, 1965.
21. F. Mégnès, G. Dirian, Bull. d'inform. scient et techn., 1966, № 103, 89.
22. H. R. C. Pragatt, Countercurrent Separation Processes, Elsevier Publ. Co., 1967, стр. 436.
23. M. Chemla, Bull. Soc. Chim. France, **1967**, 1457.
24. P. S. Baker, в кн. Survey of Progress in Chemistry, Acad. Press, New York — London, Vol. 4, 1968, стр. 90.
25. A. Kleemann, K. Heinzegeg, в кн. Advances in Chemistry Series 89, Amer. Chem. Soc. Publ., Washington, 1969, стр. 248.
26. Е. А. Каймаков, Н. Л. Варшавская, Усп. химии, **35**, 201 (1966).
27. H. D. Freyeg, K. Wagener, Angew. Chem. **79**, 734 (1967).
28. Д. К. Белащенко, Усп. химии, **34**, 530 (1965).
29. Д. К. Белащенко, Явления переноса в жидких металлах и полупроводниках, Атомиздат, М., 1970.
30. A. Lindemann, Proc. Roy. Soc., A **99**, 102 (1921).
31. R. S. Milliken, W. D. Harkins, J. Am. Chem. Soc., **44**, 37 (1922).

32. J. Kendall, Phys. Rev., **21**, 389 (1923).
33. J. Kendall, E. S. Crittenden, Proc. Nat. Acad. Sci., **9**, 75 (1923).
34. E. Murgmann, Österreich. Chem.-Ztg., **26**, 14 (1923).
35. J. Kendall, F. White, Proc. Nat. Acad. Sci., **10**, 458 (1924).
36. J. E. G. Pillay, Phil. Mag., (6) **49**, 889 (1925).
37. J. Kendall, Science, **67**, 162 (1928).
38. A. Eilert, Verhandl. deutsch. phys. Ges., **4**, 5 (1923).
39. J. Kendall, B. L. Clarke, Proc. Nat. Acad. Sci., **11**, 393 (1925).
40. J. Kendall, W. West, J. Am. Chem. Soc., **48**, 2619 (1926).
41. J. Kendall, W. West, E. R. Jette, Там же, **48**, 3114 (1926).
42. J. Kendall, Proc. Roy. Phil. Soc. Glasgow, **59**, 1 (1931).
43. E. R. Jette, Phil. Mag., (7) **3**, 258 (1927).
44. J. Kendall, Nature, **150**, 136 (1942).
45. H. J. Arnikar, J. Inorg. Nucl. Chem., **11**, 248 (1959).
46. C. J. van Oss, N. R. Veugard, S. de Mende, M. Воппемау, С. т., **248**, 223 (1959).
47. B. M. Shukla, R. P. Gupta, Proc. Nucl. a. Radiation Chem. Sympos. 1964, Atom. Energy Establ., Trombay, India, 1965, 149: Nucl. Sci. Abstr., **20**, 25083 (1966).
48. H. J. Arnikar, R. Tripathi, Там же, 154; Nucl. Sci. Abstr., **20**, 25084 (1966).
49. H. J. Arnikar, R. Tripathi, Indian J. Chem., **4**, 1 (1966).
50. H. G. van Name, A — 508, 19 Dec., 1942; цит. по ¹⁷.
51. H. C. Urey, A — 208, 27 July, 1942; цит. по ¹⁷.
52. H. S. Harned, A — 713, 19 May, 1942; цит. по ¹⁷.
53. H. S. Harned, A — 334, 2 Nov., 1942; цит. по ¹⁷.
54. H. S. Harned, Rept. No. OEM Sr — 381, 2 Nov., 1942; цит. по ^{17, 24}.
55. L. G. Longsworth, D. A. MacInnes, A — 164, 21 Apr., 1942; цитир. по ¹⁵.
56. D. A. MacInnes, L. G. Longsworth, D. Taub, A — 379, 24 Nov., 1942; цит. по ¹⁷.
57. D. A. MacInnes, L. G. Longsworth, A — 919, 15 June, 1943; цит. по ¹⁷.
58. D. D. Wright, R. J. Best, A — 164, 21 Apr., 1942; цит. по ^{17, 24}.
59. A. K. Brewer, S. L. Madorsky, J. W. Westhaver, Science, **104**, 156 (1946).
60. A. K. Brewer, S. L. Madorsky, J. K. Taylor, V. H. Dibeler, P. Bradt, O. L. Parham, R. J. Britten, J. G. Reid, J. Res. Nat. Bur. Stand., **38**, 137 (1947).
61. S. L. Madorsky, A. K. Brewer, Ам. пат. 2645610 (14 July, 1953); РЖХим., **1955**, № 10, 19358 П.
62. S. L. Madorsky, S. Straus, J. Res. Nat. Bur. Stand., **38**, 185 (1947).
63. S. L. Madorsky, S. Straus, Там же, **41**, 41 (1948).
64. L. P. Twichell, R. D. Williams, A. Clark, Y — 488, 22 Aug., 1949; Nucl. Sci. Abstr., **12**, 3608 (1958).
65. A. Clark, Ам. пат. 2813064 (12 Nov., 1957); Nucl. Sci. Abstr., **12**, 6984 (1958).
66. J. W. Westhaver, J. Res. Nat. Bur. Stand., **38**, 169 (1947).
67. G. Веit, F. L. Friedman, Там же, **39**, 397 (1947).
68. A. Klemm, Ztschr. phys. Chem., **193**, 29 (1943).
69. A. Klemm, Naturwiss., **31**, 205 (1943).
70. A. Klemm, Ztschr. Physik, **123**, 10 (1944).
71. A. Klemm, Naturwiss., **32**, 69 (1944).
72. A. Klemm, Naturforsch., **2a**, 9 (1947).
73. Е. А. Бакулин, Е. В. Степин, ЖФХ, **38**, 1655 (1964).
74. Б. П. Константинов, В. Б. Фикс, ЖФХ, **38**, 1647 (1964).
75. Б. П. Константинов, В. Б. Фикс, ЖФХ, **38**, 1904 (1964).
76. Б. П. Константинов, В. Б. Фикс, ЖФХ, **38**, 2255 (1964).
77. В. Б. Фикс, ЖФХ, **38**, 2257 (1964).
78. В. Б. Фикс, Е. В. Степин, ЖФХ, **38**, 2260 (1964).
79. Е. А. Бакулин, В. П. Трошин, В. Б. Фикс, ЖФХ, **38**, 2262 (1964).
80. Б. П. Константинов, Е. А. Бакулин, ЖФХ, **39**, 3 (1965).
81. Б. П. Константинов, Е. А. Бакулин, ЖФХ, **39**, 592 (1965).
82. Б. П. Константинов, Е. А. Каймаков, И. В. Басаргин, ЖФХ, **39**, 836 (1965).
83. Е. А. Бакулин, ЖФХ, **39**, 1065 (1965).
84. Е. А. Бакулин, Б. П. Александров, Ж. струк. химии, **7**, 174 (1966).
85. H. Martin, Angew. Chem., **61**, 302 (1949).
86. H. Martin, Naturforsch., **4a**, 28 (1949).
87. H. Martin, E. Ruhtz, Ztschr. Elektrochem., **54**, 560 (1950).
88. H. Martin, Proc. Intern. Sympos. Isotope Separation Amsterdam 1957, North-Holland Publ. Co., 1958, стр. 285.
89. H. Martin, E. Hartmann, Ztschr. Elektrochem., **62**, 152 (1958).
90. H. Martin, H.-J. Lübbe, Naturforsch., **19a**, 115 (1964).
91. K. Clusius, E. R. Ramirez, Helv. chim. acta, **36**, 1160 (1953).

92. E. R. Ramirez, J. Am. Chem. Soc., **76**, 6237 (1954).
93. E. R. Ramirez, J. Phys. Chem., **62**, 760 (1958).
94. K. Clusius, M. Huber, Швейц. пат. 362681 (1958), цит. по ²⁷.
95. K. Clusius, M. Huber, Швейц. пат. 374367 (1959); цит. по ²⁷.
96. K. Wageneg, Ztschr. Elektrochem., **64**, 922 (1960).
97. K. Wageneg, Там же, **64**, 1163 (1960).
98. K. Clusius, K. Wageneg, Там же, **65**, 701 (1961).
99. K. Clusius, K. Wageneg, Angew. Chem., **73**, 496 (1961).
100. K. Clusius, M. Huber, K. Wageneg, J. chim. phys. et phys.-chim. biol., **60**, 263 (1963).
101. E. Blasius, W. Neumann, Ztschr. Elektrochem., **65**, 475 (1961).
102. W. Thiemann, K. Wageneg, Naturforsch., **18a**, 228 (1963).
103. K. Wageneg, Dissertation, West Berlin, 1965.
104. D. Behne, K. Wageneg, Ber. Bunsenges., **69**, 378 (1965).
105. D. Behne, H. D. Freytag, K. Wageneg, Там же, **69**, 893 (1965).
106. K. Wageneg, B. A. Bilal, Naturforsch., **21a**, 1352 (1966).
107. W. Thiemann, K. Wageneg, Ber. Bunsenges., **70**, 1170 (1966).
108. K. Wageneg, U. Zimmermann, Там же, **71**, 898 (1967).
109. K. Wageneg, Там же, **71**, 627 (1967).
110. W. Thiemann, Naturforsch., **24a**, 830 (1969).
111. B. A. Bilal, Там же, **24a**, 1281 (1969).
112. B. A. Bilal, Там же, **24a**, 1791 (1969).
113. K. Reinert, W. Thiemann, K. Wageneg, Microchim. acta, **1969**, 709.
114. H. Gaus, Naturforsch., **25a**, 1007 (1970).
115. M. M. Benarie, Bull. Res. Council of Israel, A **6**, 280 (1957).
116. M. M. Benarie, Там же, A **9**, 207 (1960).
117. I. Aoyama, K. Ishida, T. Aoyama, S. Tamura, J. Atom. Energy Soc. Japan, **4**, 700 (1962); РЖФиз., **1963**, 8A 247.
118. H. Kakihana, Y. Mogi, T. Hoshino, Bull. Chem. Soc. Japan, **35**, 2055 (1962).
119. H. Kakihana, Японск. пат. 1965—20000 (6 Sept., 1954); Nucl. Sci. Abstr., **21**, 3158 (1967).
120. H. Kakihana, Англ. пат. 1066377 (26 Apr., 1967); Nucl. Sci. Abstr., **21**, 25960 (1967).
121. H. Kakihana, Японск. пат. 1968—7518 (21 Mar., 1968); Nucl. Sci. Abstr., **22**, 51078 (1968).
122. H. Kakihana, Англ. пат. 1067567 (3 May, 1967); Nucl. Sci. Abstr., **21**, 25967 (1967).
123. H. Kakihana, Y. Mogi, T. Hoshino, Nippon Genshiryoku Gakkaishi, **6**, 65 (1965); C. A., **62**, 2441f (1965).
124. H. Kakihana, 3rd U. N. Intern. Conf. Peaceful Uses Atom. Energy 1964 (Preprint), No. 439; РЖХим., **1965**, 12Л36.
125. M. Okamoto, Tokyo Kogyo Daigaku Gakuho, **1966**, 143; Nucl. Sci. Abstr., **22** 4239 (1968).
126. M. Okamoto, H. Kakihana, J. Chem. Soc. Japan Pure Chem. Sect., **88**, 313 (1967); Nucl. Sci. Abstr., **21**, 22018 (1967).
127. H. Kakihana, T. Kanazaki, M. Okamoto, S. Yokotsuka, J. Hoshi, Там же, Nucl. Sci. Abstr., **22**, 42824 (1968).
128. H. Kakihana, M. Okamoto, Y. Fujii, Isotopenpraxis, **4**, 232 (1968).
129. H. Kakihana, T. Kanazaki, Tokyo Kogyo Daigaku Gakuho, **1969**, 77; Nucl. Sci. Abstr., **23**, 40843 (1969).
130. M. Okamoto, Y. Fujii, M. Aida, H. Kakihana, Isotopenpraxis, **6**, 69 (1970).
131. М. Н. Курин, И. А. Тихомиров, Г. С. Тихонов, ЖФХ, **40**, 2177 (1966).
132. Г. С. Тихонов, И. А. Тихомиров, В. А. Емелькин, Электрохимия, **3**, 93 (1967).
133. М. Н. Курин, И. А. Тихомиров, Г. И. Мальцев, ЖФХ, **43**, 2672 (1969).
134. И. А. Тихомиров, В. Т. Доронин, А. П. Вергун, В. В. Ларионов, ЖФХ, **44**, 751 (1970).
135. И. А. Тихомиров, В. Т. Доронин, А. П. Вергун, В. В. Ларионов, Электрохимия, **6**, 1467 (1970).
136. М. Н. Курин, И. А. Тихомиров, Г. И. Мальцев, ЖФХ, **44**, 1302 (1970).
137. И. А. Тихомиров, Г. С. Тихонов, ЖФХ, **44**, 1504 (1970).
138. А. Bonnín, M. Chemla, P. Süe, C. r., **241**, 40 (1955).
139. А. Bonnín, M. Chemla, Там же, **243**, 1112 (1956).
140. А. Bonnín, Там же, **244**, 2708 (1957).
141. А. Bonnín, M. Chemla, Там же, **246**, 1189 (1958).
142. А. Bonnín, Thèse, Paris, 1967.
143. М. Périé, J. Périé, M. Chemla, J. chim. phys. et phys.-chim. biol., **65**, 1284 (1968).
144. М. Périé, J. Périé, M. Chemla, Там же, **66**, 1379 (1969).

145. M. Chemla, C. r., **232**, 1553 (1951).
 146. M. Chemla, Там же, **232**, 2424 (1951).
 147. M. Chemla, Там же, **234**, 2601 (1952).
 148. M. Chemla, Ann. de Physique, **1**, 959 (1956).
 149. M. Chemla, C. r., **234**, 2064 (1952).
 150. M. Chemla, Там же, **236**, 484 (1953).
 151. M. Chemla, P. Süe, Там же, **236**, 2397 (1953).
 152. J. R. Manning, J. Appl. Phys., **33**, 2145 (1962).
 153. R. Steiger, K. Boustany, C. G. Boissonnas, Helv. chim. acta, **49**, 787 (1966).
 154. W. Dognelas, P. Lacombe, C. r., **265** С, 359 (1967).
 155. В. Б. Пташник, А. Н. Наумов, Физ. тверд. тела, **10**, 880 (1968).
 156. H. Tappelberger, H. Schachner, Швейц. пат. 428671 (31 July, 1967) РЖХим., 1968, 19Л19П.
 157. H. Tappelberger, H. Schachner, Am. пат. 3451911 (2 Dec., 1964); Nucl. Sci. Abstr., **23**, 45377 (1969).
 158. H. S. Spacil, C. S. Tedmon, Nature, **222**, 662 (1969).
 159. A. Klemm, H. Hintenberger, P. Hoerness, Naturforsch., **2a**, 245 (1947).
 160. A. Klemm, Там же, **6a**, 512 (1951).
 161. J. I. Hoover, C. E. Holloway, NRL — Report 3897, 2 Nov., 1951.
 162. A. Klemm, Ztschr. Elektrochem., **58**, 609 (1954).
 163. A. Lundén, E. U. Monse, N. G. Sjöberg, Naturforsch., **11a**, 75 (1956).
 164. A. Lundén, Там же, **11a**, 590 (1956).
 165. A. Klemm, E. U. Monse, Там же, **12a**, 319 (1957).
 166. A. Klemm, Angew. Chem., **69**, 565 (1957).
 167. A. Klemm, Proc. Intern. Sympos. Isotope Separation Amsterdam 1957, North-Holland Publ. Co., 1958, стр. 275.
 168. E. Saito, Бельг. пат. 573176 (5 Dec., 1957); Nucl. Sci. Abstr., **15**, 15935 (1961).
 169. A. Kepes, Бельг. пат. 573868 (20 Dec., 1957); Nucl. Sci. Abstr., **15**, 15939 (1961).
 170. L. Perret, L. Rozanoff, E. Saito, 2nd U. N. Intern. Conf. Peaceful Uses Atom. Energy, A/CONF 15/P/1267, 1958.
 171. Vallet, Kepes, Beaufils, Beliloski, Там же, A/CONF 15/P/1270, 1-58.
 172. A. Klemm, Angew. Chem., **70**, 21 (1958).
 173. A. Lundén, S. Christofferson, A. Lodding, Naturforsch., **13a**, 1034 (1958).
 174. A. Lundén, S. Christofferson, A. Lodding, Chalmers Tekn. Högskolas Handl., 1959, No. 221.
 175. Франц. пат. 1190099 (31 Mar., 1959); Nucl. Sci. Abstr., **14**, 21865 (1960).
 176. Франц. пат. 1207421 (7 Sept., 1959); Nucl. Sci. Abstr., **15**, 9313 (1961).
 177. J. Périé, M. Chemla, Франц. пат. 1216418 (30 Nov., 1959); Nucl. Sci. Abstr., **15**, 32417 (1961).
 178. J. Périé, M. Chemla, C. r., **250**, 3986 (1960).
 179. A. Lundén, Ann. New York Acad. Sci., **79**, 988 (1960).
 180. J. Périé, M. Chemla, M. Gignoux, Bull. soc. chim. France, **7**, 1249 (1961).
 181. J. Pauly, C. r., **252**, 2407 (1961).
 182. M. Chemla, Bull. soc. chim. France, **7**, 665 (1961).
 183. M. Chemla, Израильск. пат. 13582 (25 June, 1961); цит. по ¹⁷.
 184. M. M. Benarie, J. Inorg. Nucl. Chem., **18**, 32 (1961).
 185. A. Kepes, Ам. пат. 3025224 (13 May, 1962); Nucl. Sci. Abstr., **16**, 17958 (1962).
 186. M. Chemla, Англ. пат. 887052 (17 Jan., 1962); цит. по ¹⁷.
 187. Англ. пат. 888884 (7 Feb., 1962); цит. по ¹⁷.
 188. F. Lantelme, M. Chemla, J. chim. phys. et phys.-chim. biol., **60**, 250 (1963).
 189. G. J. Arkenbout, 3rd U. N. Intern. Conf. Peaceful Uses Atom. Energy, Rept. P/639, 1964.
 190. F. Lantelme, Thèse, CEA, Saclay, France, 1965.
 191. G. Dirian, F. Ménès, Франц. пат. 1500255 (25 Sept., 1967); РЖХим., 1968, 18Л14П.
 192. I. Okada, Thesis, Tokyo, 1966.
 193. V. Lubimov, A. Lundén, Naturforsch., **21a**, 1592 (1966).
 194. A. Lundén, V. Lubimov, Там же, **23a**, 1558 (1968).
 195. S. Jordan, R. Lenke, A. Klemm, Там же, **23a**, 1563 (1968).
 196. A. Lundén, A. Ekhed, Там же, **24a**, 892 (1969).
 197. Y. Yamamura, J. Nucl. Sci. a. Technol., **6**, 698 (1969); Nucl. Sci. Abstr., **24**, 11680 (1970).
 198. N. Saito, I. Tomita, I. Okada, Там же; Nucl. Sci. Abstr., **20**, 29185 (1966).
 199. A. Lundén, C. Reuterswärd, N. Sjöberg, Naturforsch., **10a**, 279 (1955).
 200. S. Jordan, A. Klemm, Там же, **21a**, 1584 (1966).
 201. A. Lundén, A. Ekhed, Там же, **23a**, 1779 (1968).
 202. A. Lundén, Там же, **21a**, 1510 (1966).

203. N. Saito, A. Miyazaki, I. Okada, Denki Kagaku, **36**, 137 (1968); РЖХим., **1968**, 21Б713.
204. A. Lundén, E. Berne, Naturforsch., **9a**, 684 (1954).
205. S. Floberg, A. Klemm, C. Lang, Там же, **8a**, 562 (1953).
206. A. Neubert, A. Klemm, Там же, **16a**, 685 (1961).
207. A. Klemm, Disc. Faraday Soc., **1961**, 203.
208. A. Neubert, A. Klemm, Ztschr. Elektrochem., **64**, 1110 (1960).
209. F. Ménès, G. Dirian, E. Roth, Rapp. CEA — 2119, 1962; цит. по ^{24, 27}.
210. F. Ménès, G. Dirian, E. Roth, Kernenergie, **5**, 295 (1962).
211. F. Ménès, G. Dirian, E. Roth, J. chim. phys. et phys.-chim. biol., **60**, 245 (1963).
212. F. Botter, P. Molinari, G. Dirian, Rapp. CEA — 2647, 1964; РЖХим., **1965**, 14Б524.
213. F. Botter, P. Molinari, G. Dirian, Докл. 3-ей Междунар. конфер. по мирн. использ. атом. энергии, Женева, 1964, Атомиздат, М., 1966.
214. J. Romanos, A. Klemm, Naturforsch., **19a**, 1000 (1964).
215. A. Klemm, H. Hintenberger, A. Lundén, Там же, **6a**, 489 (1951).
216. A. Klemm, E. Lindholm, A. Lundén, Там же, **7a**, 560 (1952).
217. A. Klemm, H. Hintenberger, W. Seelmann-Eggebert, Там же, **3a**, 172 (1948).
218. I. Holmlid, Там же, **21a**, 270 (1966).
219. A. Klemm, H. Hintenberger, W. Seelmann-Eggebert, Там же, **3a**, 622 (1948).
220. W. Fischer, A. Klemm, Там же, **16a**, 563 (1961).
221. W. Fischer, K. Heinzinger, W. Herzog, A. Klemm, Там же, **17a**, 799 (1962).
222. I. Okada, N. Saito, Bull. Chem. Soc. Japan, **43**, 394 (1970).
223. С. И. Голышев, В. Н. Любимов, И. А. Тихомиров, Изв. Сиб. Отдел. АН СССР, серия хим. наук, **1969**, № 12, вып. 5, 3.
224. С. И. Голышев, В. Н. Любимов, И. А. Тихомиров, Там же, **1970**, № 4, вып. 2, 160.
225. В. Н. Любимов, В. А. Федотов, В. М. Гранкин, П. П. Семянников, Там же, **1970**, № 12, вып. 5, 24.
226. A. Lundén, G. Horlitz, P. Signer, Naturforsch., **11a**, 280 (1956).
227. A. Lundén, G. Blomqvist, Там же, **15a**, 950 (1960).
228. J. W. Grisard, S. S. Kirslis, K — 1247, 28 Aug., 1958; цит. по ¹⁷.
229. A. Klemm, A. Lundén, Naturforsch., **10a**, 282 (1955).
230. A. Lundén, W. Herzog, Там же, **11a**, 520 (1956).
231. W. Herzog, A. Klemm, Там же, **13a**, 7 (1958).
232. W. Herzog, A. Klemm, Там же, **15a**, 1100 (1960).
233. A. Szelecki, M. Czelej, Nukleonika, **11**, 1437 (1966).
234. A. E. Cameron, W. Herrg, W. Herzog, A. Lundén, Naturforsch., **11a**, 203 (1956).
235. A. Lundén, A. Loddning, Там же, **15a**, 320 (1960).
236. A. Lundén, Там же, **15a**, 365 (1960).
237. A. Lundén, Там же, **17a**, 142 (1962).
238. A. Lundén, J. chim. phys. et phys.-chim. biol., **60**, 259 (1963).
239. B. Collén, Acta Chem. Scand., **18**, 839 (1964).
240. M. Chemla, С. г., **242**, 1450 (1956).
241. M. Chemla, A. Bonnep, Там же, **241**, 1288 (1955).
242. C. Mangalo, H. J. Arnikar, M. Chemla, Там же, **244**, 2796 (1957).
243. S. Wuhl, F. Lantelme, M. Chemla, J. chim. phys. et phys.-chim. biol., **65**, 488 (1968).
244. E. Haeffner, Nature, **172**, 775 (1953).
245. E. Haeffner, Th. Sjöborg, S. Lindhe, Naturforsch., **11a**, 71 (1956).
246. И. В. Богоявленский, В. Н. Григорьев, Н. С. Руденко, Д. Г. Долгополов, Журн. эксперим. и теор. физ., **33**, 581 (1957).
247. И. В. Богоявленский, В. Н. Григорьев, Н. С. Руденко, Там же, **37**, 1241 (1959).
248. A. Lundén, A. Loddning, W. Fischer, Naturforsch., **12a**, 268, (1957).
249. A. Maschka, G. Bauer, Allgem. prakt. Chem., **18**, 202 (1967).
250. A. Lundén, C. Reuterswärd, A. Loddning, Naturforsch., **10a**, 924 (1955).
251. A. Loddning, Там же, **14a**, 934 (1959).
252. A. Loddning, Там же, **16a**, 1252 (1961).
253. A. Loddning, Там же, **14a**, 7 (1959).
254. A. Nordén, A. Loddning, Там же, **22a**, 215 (1967).
255. A. Loddning, Там же, **12a**, 569 (1957).
256. G. Nief, E. Roth, С. г., **239**, 162 (1954).
257. M. Goldman, G. Nief, E. Roth, Там же, **243**, 1414 (1956).
258. П. П. Кузьменко, Е. И. Харьков, В. И. Лозовой, ДАН, **160**, 1343 (1965).
259. A. Loddning, J. Phys. Chem. Solids, **28**, 557 (1967).

260. A. Lodd ing, A. Lund én, H. von U b i s c h, Naturforsch., **11a**, 139 (1956).
261. A. Klem m, Там же, **8a**, 397 (1953).
262. A. Klem m, Там же, **9a**, 1031 (1954).
263. P. G. de Geppes, J. phys. et radium, **17**, 343 (1956).
264. Н. С. Руденко, В. Н. Григорьев, Д. Г. Долгополов, И. В. Богоявленский, Труды сессии АН УССР по мирн. использ. ат. энергии 1956, Изд. АН УССР, Киев, 1958.
265. С. Е. Бреслер, Г. Е. Пикус, Журн. теор. физ., **26**, 109 (1956).
266. С. Е. Бреслер, Г. Е. Пикус, Там же, **28**, 2282 (1958).
267. A. Lodd ing, Proc. Intern. Sympos. Isotope Separation Amsterdam 1957, North-Holland Publ. Co., 1958, стр. 308.
268. A. Lodd ing, Thesis, Gothenburg, 1961.
269. A. Lodd ing, A. Klem m, Naturforsch., **17a**, 1085 (1962).
270. A. Lodd ing, J. chim. phys. et phys-chim. biol., **60**, 254 (1963).
271. Д. К. Белященко, Г. А. Григорьев, ЖФХ, **37**, 929 (1963).
272. A. Lodd ing, в кн. Encyclopedia of Electrochemistry, Reinhold, N. Y., 1964, стр. 491.
273. П. П. Кузьменко, Е. И. Харьков, В. И. Лозовой, Физ. металлов и металловед., **21**, 414 (1966).
274. G. V a u e t, A. M a s c h k a, Monatshefte Chem., **98**, 1066 (1967).
275. A. Lodd ing, Phys. Status Solidi, **22**, 167 (1967).
276. Д. К. Белященко, Изв. вузов, Черная металлургия, **1968**, 20.
277. A. Lodd ing, в кн. Advances in Chemistry Series, 89, Amer. Chem. Soc. Publ., Washington, 1969, стр. 264.
278. A. Klem m, J. chim. phys. et phys.-chim. biol., **49**, С 18 (1952).
279. A. Klem m, Там же, **60**, 237 (1963).
280. В. Н. Любимов, Изв. Сиб. Отдел. АН СССР, сер. хим. наук, **1970**, № 12, вып. 5, 18.
281. A. Klem m, Naturforsch., **7a**, 417 (1952).
282. A. Klem m, Там же, **1**, 252 (1946).
283. M. Mason, W. Weave r, Phys. Rev., **23**, 424 (1924).
284. S. D. Majumdar, Там же, **81**, 844 (1951).
285. A. Klem m, Naturforsch., **3a**, 211 (1948).
286. A. Lund én, Corrosion Science, **1**, 62 (1961).
287. G. J. Janz, Molten Salt Chemistry, Acad. Press, New York — London, 1967.
288. A. Lund én, Naturforsch., **16a**, 326 (1961).
289. A. Lund én, Chalmers Tekn. Högskolas Handl., Gothenburg, 1964, No. 289.
290. A. Klem m, Naturforsch., **6a**, 487 (1951).
291. R. Lenke, A. Klem m, Там же, **20a**, 1723 (1965).
292. F. Lantelme, M. Ch em la, Bull. soc. chim. France, **1963**, 2200.
293. F. Lantelme, M. Ch em la, Electrochim. Acta, **10**, 663 (1965).
294. A. Lund én, Naturforsch., **25a**, 1326 (1970).
295. F. Mén ès, J. chim. phys. et phys.-chim. biol., **63**, 983 (1966).
296. E. U. Monse, Naturforsch., **12a**, 526 (1957).
297. F. Lantelme, M. Ch em la, Electrochim. acta, **11**, 1023 (1966).
298. W. Herzog, A. Klem m, Naturforsch., **16a**, 523 (1961).
299. W. Fischer, A. Klem m, Там же, **16a**, 563 (1961).
300. A. Klem m, Там же, **15a**, 173 (1960).
301. P. Мюлье, Усп. химии, **26**, 568 (1957).
302. H. J. Arnikar, Nature, **194**, 271 (1962).
303. H. J. Arnikar, C. r., **244**, 2241 (1957).
304. S. Forcheri, C. Monfrini, J. Phys. Chem., **67**, 1566 (1963).
305. A. A. Ketelaar, E. P. Honig, Там же, **68**, 1596 (1964).
306. E. P. Honig, Thesis, Amsterdam, 1964.
307. I. G. Murgulescu, D. Торог, Rev. Roumaine Chim., **9**, 815 (1964).
308. I. G. Murgulescu, D. Торог, Studii si cercetari chim. Acad. RPR, **13**, 865 (1964).
309. В. П. Шведов, И. А. Иванов, Радиохимия, **8**, 373 (1966).
310. I. G. Murgulescu, D. Торог, Rev. Roumaine Chim., **12**, 1279 (1967).
311. I. G. Murgulescu, D. Торог, Там же, **13**, 979 (1968).
312. J. C. Th. Kwak, J. A. A. Ketelaar, J. Phys. Chem., **73**, 94 (1969).
313. G. Alberti, G. Grassini, R. Trucco, J. Electroanalyt. Chem., **3**, 283 (1962).
314. A. Berlin, F. Mén ès, S. Forcheri, C. Monfrini, J. Phys. Chem., **67**, 2505 (1963).
315. E. P. Honig, J. A. A. Ketelaar, Trans. Faraday Soc., **62**, 190 (1966).
316. I. G. Murgulescu, D. Торог, Rev. Roumaine Chim., **15**, 843 (1970).
317. В. П. Шведов, И. А. Иванов, И. М. Барбашинов, Электрохимия, **2**, 1108 (1966).
318. J. C. Th. Kwak, J. A. A. Ketelaar, P. R. E. Meenaut, A. J. H. Boerboom, J. Phys. Chem., **74**, 3449 (1970).

319. R. A. Bailey, A. Steiger, *J. Chromatography*, **11**, 122 (1963).
 330. G. Alberti, A. Allulli, G. Modugno, *Там же*, **15**, 420 (1964).
 321. A. Lundén, *Naturforsch.*, **14a**, 801 (1959).
 322. B. R. Sundheim, *J. Phys. Chem.*, **60**, 1381 (1956).
 323. T. Førland, J. Krogsgård-Moe, *Там же*, **61**, 511 (1957).
 324. C. Sinistri, *Там же*, **66**, 1600 (1962).
 325. A. Klemm, *Naturforsch.*, **3a**, 127, (1948).
 326. A. Kvist, *Там же*, **21a**, 487 (1966).
 327. A. Klemm, Plenary Lectures Sympos. «Discuss. on Molten Salts» 1964, EUR — 2466. e, 1965, 31; *Nucl. Sci. Abstr.*, **20**, 10806 (1966).
 328. A. Lundén, *Naturforsch.*, **15a**, 1019 (1960).
 329. И. А. Иванов, К. В. Котегов, Е. И. Маслов, Г. Ф. Ничуговский, А. В. Степанов, В. П. Шведов, Электромиграционный метод в физико-химических и радиохимических исследованиях, Атомиздат, М., 1971.
 330. R. Yamada, *J. Phys. Soc. Japan*, **26**, 1068 (1969).
 331. Y. Yamamura, S. Suzuki, *J. Nucl. Sci. a. Technol.*, **7**, 522 (1970).
 332. Y. Yamamura, S. Suzuki, *Там же*, **7**, 631 (1970).
 333. A. Klemm, *Naturforsch.*, **25a**, 1763 (1970).
 334. N. Saito, H. Kanno, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **42**, 2409 (1969).
 335. H. Kanno, *J. Inorg. a. Nucl. Chem.*, **33**, 1561 (1971).
 336. B. P. Шведов, В. Н. Осипов, *Радиохимия*, **13**, 98 (1971).
 337. В. Н. Осипов, Т. Д. Негодаев, *Химия и хим. технол.*, **14**, 53 (1971).
 338. Т. Д. Негодаев, В. Н. Осипов, *Там же*, **14**, 213 (1971).
 339. Т. Д. Негодаев, В. Н. Осипов, *Там же*, **14**, 380 (1971).
 340. B. A. Bilal, B. Mühlig, B. Schwagrz, *Naturforsch.*, **26a**, 267 (1971).
 341. T. Morimoto, I. Okada, N. Saito, *Там же*, **26a**, 300 (1971).

Институт неорганической химии
Сибирского отделения АН СССР,
Новосибирск