

По наклону прямой $\lg(G_{I_3}) = f \lg(C_{I_2})$ определен порядок реакции радиационнохимического образования трийодида, который оказался равным 0,5 относительно концентрации йода в исходном растворе. Полученная величина дробного порядка реакции характерна для сложных реакций, протекающих через промежуточные стадии. По-видимому, радиационнохимический процесс образования I_3^- осуществляется по схеме, представленной реакциями (1) — (3), и дополненной реакцией сольватированных электронов, возникающих при ионизации среды:



Рассмотрение формальной кинетики реакций (1) — (4) приводит к уравнению для скорости образования трийодида $v_{I_3} \sim P \cdot (I_2)^{0,5}$ (где P — мощность поглощенной дозы), в котором порядок реакции (0,5) соответствует экспериментально найденному значению.

Разрушение I_3^- при поглощении значительных доз γ -излучения Co^{60} может происходить только за счет действия продуктов радиолиза ТБФ, вероятнее всего

положительных ионов. Подробный механизм этого процесса в настоящее время еще остается неясным. Однако надежно установлен его конечный результат для полного превращения йода в иодистый бутыл и HI.

Поступило в Редакцию 20/V 1971 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Исследования в области переработки облученного топлива. (Материалы симпозиума СЭВ в Карловых Варах). Прага, Центр. ин-т информации Чехословацкой комиссии по атомной энергии, 1968.
2. H. Tsubomura, J. Kliegman. J. Amer. Chem. Soc., 82, No. 6, 1314 (1960).
3. C. Reid, R. S. Mulliken. J. Amer. Chem. Soc., 76, No. 15, 3869 (1954).
4. R. Buckles, J. Juk, A. Pоров. J. Amer. Chem. Soc., 74, No. 17, 43 (1952).
5. P. Forsyth, E. Weber, R. Schuiter. J. Chem. Phys., 22, 66 (1954).

О возможности использования критического состояния для разделения изотопов

А. Т. БЕРЕСТОВ, С. П. МАЛЫШЕНКО

Вблизи критических точек жидкость — пар чистых веществ и растворов поле тяжести приводит к резкой неоднородности свойств по системе, вызванной изменением гидростатического давления и бесконечным ростом сжимаемости [в чистом веществе $(\partial V/\partial P)_T \rightarrow \infty$; в смеси $(\partial V/\partial P)_T \rightarrow \infty$]. Возникающие при этом неоднородности концентрации составляют во многих случаях десятки процентов при высоте в несколько сантиметров. А. В. Воронель и М. Ш. Гитерман предложили использовать этот эффект для разделения смесей, в частности смесей изотопов [1]. Приведенная в работе [1] оценка эффективности разделения смеси $Ne^3 - Ne^4$ представляется слишком оптимистичной и связана с тем, что в указанной работе зависимость величин $(\partial^3 M/\partial x^3)_{PT,k}$ и $(\partial V/\partial X)_{PT,k}$ от концентрации X_k не учитывалась; это обстоятельство вблизи критических точек чистого вещества может оказаться существенным [2]. Представляет интерес рассмотреть гидростатический эффект в смесях изотопов в связи с предполагаемой возможностью применения этого эффекта для их разделения.

Все вычисления будем проводить с использованием классических значений критических индексов, поскольку лишь в этом случае нам известны как связи между всеми константами, входящими в уравнение состояния и существенно определяющими разделительный эффект, так и сами значения констант.

При критической температуре зависимость концентрации от высоты в поле тяжести в бинарной смеси имеет вид [3]

$$x = \frac{X - X_k}{X_k} = \left(\frac{3h}{b} \right)^{1/3}, \quad (1)$$

где $h = \rho_{kx} g H / P_{kx}$ — безразмерная высота, отсчитываемая от того уровня, где реализуются критические условия; ось H направлена противоположно g ; ρ_{kx} — критическая плотность, g/cm^3 ; M_1 и M_2 — молекуляр-

ные веса компонентов; X — мольная концентрация второго компонента; константа

$$b = - \frac{x_k^3}{2P_{kx}} \left(\frac{\partial^3 M}{\partial X^3} \right)_{PT,k} \left[\left(\frac{\partial V}{\partial X} \right)_{PT,k} - \frac{M_2 - M_1}{\rho_{kx}} \right]^{-1} \quad (2)$$

определяет величину и знак гидростатического эффекта по концентрации; $M = M_2 - M_1$ — разность химических потенциалов компонентов; V — мольный объем.

В случае смесей изотопов производные, входящие в константу b , могут быть достаточно просто выражены через критические постоянные индивидуальных изотопов. При вычислении всех необходимых нам производных будем сохранять лишь первые исчезающие члены по степеням h .

В квазиклассическом приближении [4] критические параметры индивидуальных изотопов с точностью до членов $\sim h^2$ можно записать в виде [5]

$$\left. \begin{aligned} P_{ki} &= P_{k\infty} + \frac{\xi h^2}{m_i}; \\ V_{ki} &= V_{k\infty} + \frac{\eta h^2}{m_i}; \\ T_{ki} &= T_{k\infty} + \frac{\zeta h^2}{m_i}. \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

Здесь индексом i отмечены критические параметры изотопа с массой m_i , индексом ∞ — критические параметры «классического» изотопа (газа с прежним молекулярным полем, но $m \rightarrow \infty$); ξ , η и ζ — константы, числовые значения которых определяются из приведенных в работе [5] зависимостей критических параметров изотопов от массы.

Из выражения для свободной энергии смеси двух изотопов [4] с учетом (3) следует, что *

$$\left(\frac{\partial P}{\partial X}\right)_{VT, k} = h^2 (\xi - C\xi) \left(\frac{1}{m_2} - \frac{1}{m_1}\right), \quad (4)$$

$$C = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V, k\infty}.$$

Воспользовавшись (4) и уравнением критической кривой

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \mathcal{M}}{\partial X}\right)_{PT, k} &= \left(\frac{\partial \mathcal{M}}{\partial X}\right)_{VT, k} + \\ &+ \left(\frac{\partial P}{\partial X}\right)_{VT, k}^2 / \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{TX, k} = 0, \end{aligned} \quad (5)$$

получим

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{TX, k} = - \frac{h^4 (\xi - C\xi)^2 \left(\frac{1}{m_2} - \frac{1}{m_1}\right)^2}{RT_{k\infty}} X_k (1 - X_k); \quad (6)$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial V}{\partial X}\right)_{PT, k} &= \\ &= - \frac{(\partial P / \partial X)_{VT, k}}{(\partial P / \partial V)_{TX, k}} = - \frac{RT_{k\infty}}{h^2 (\xi - C\xi) \left(\frac{1}{m_2} - \frac{1}{m_1}\right)} \times \\ &\times \frac{1}{X_k (1 - X_k)}. \end{aligned} \quad (7)$$

Здесь $(\partial \mathcal{M} / \partial X)_{VT, k}$ вычисляется непосредственно из выражения для свободной энергии смеси изотопов [4]:

$$\left(\frac{\partial \mathcal{M}}{\partial X}\right)_{VT, k} = \frac{RT_{k\infty}}{X_k (1 - X_k)}.$$

Выражая $(\partial^3 \mathcal{M} / \partial X^3)_{PT, k}$ через переменные $V - T - X$, путем несложных, но громоздких вычислений можно убедиться в том, что главным членом в $(\partial^3 \mathcal{M} / \partial X^3)_{PT, k}$ является член $\sim h^{-8}$:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^3 \mathcal{M}}{\partial X^3}\right)_{PT, k} &\approx - \left(\frac{\partial^3 P}{\partial V^3}\right)_{TX, k} \left[\frac{(\partial P / \partial X)_{VT, k}}{(\partial P / \partial V)_{TX, k}}\right]^4 = \\ &= - \left(\frac{\partial^3 P}{\partial V^3}\right)_{TX, k} \left(\frac{\partial V}{\partial X}\right)_{PT, k}^4. \end{aligned} \quad (8)$$

Подставляя (3), (7) и (8) в (1), (2), находим выражение для зависимости концентрации от высоты в растворах изотопов при $T = T_{k\infty}$:

$$\begin{aligned} X(H) - X_k &= \\ &= \frac{P_{k\infty} V_{k\infty}}{RT_{k\infty}} \left(\frac{\partial h}{\partial B}\right) (\xi_1 - C'\xi_1) h^2 \left(\frac{1}{m_2} - \frac{1}{m_1}\right) X_k (1 - X_k). \end{aligned} \quad (9)$$

* Близкий к этому способ вычисления $(\partial P / \partial X)_{VT, k}$ в смесях изотопов был применен ранее М. А. Анисимовым [6].

Здесь $h = \frac{\mathcal{P}_{k\infty} g H}{P_{k\infty}}$; $B = -\frac{1}{2} \cdot \frac{V_{k\infty}^3}{P_{k\infty}} \cdot \left(\frac{\partial^3 P}{\partial V^3}\right)_{T, k\infty}$ и

$C' = \frac{T_{k\infty}}{P_{k\infty}} (\partial P / \partial T)_{V, k\infty}$ — константы уравнения состояния «классического изотопа», принятые равными 0,6 и 7 [7]. В случае изотопов водорода критические параметры «классического» изотопа и величины $\xi' = \xi / P_{k\infty}$ и $\xi' = \xi / T_{k\infty}$, по данным работы [5], составляют: $P_{k\infty} = 21 \text{ атм}$, $V_{k\infty} = 50 \text{ см}^3/\text{моль}$, $T_{k\infty} = 45^\circ \text{К}$, $\xi' h^2 = -0,7$, $\xi' h^2 = -0,5$.

Коэффициент обогащения $\varepsilon = \frac{X_+}{1 - X_+} / \frac{X_-}{1 - X_-} - 1$, где X_+ и X_- — соответственно средняя концентрация в верхней и нижней половинах сосуда, согласно (9), равен

$$\begin{aligned} \varepsilon &= \frac{3}{2} \cdot \frac{P_{k\infty} V_{k\infty}}{RT_{k\infty}} \left(\frac{3 \mathcal{P}_{k\infty} g H_m}{2 B P_{k\infty}}\right)^{1/3} \times \\ &\times (\xi' - C'\xi') h^2 \left(\frac{1}{m_2} - \frac{1}{m_1}\right), \end{aligned} \quad (10)$$

где H_m — высота разделительной колонки. Из (10) видно, что ε зависит от X только через зависимость критической плотности от концентрации.

С точностью до первых поправок по h^2 величина $\mathcal{P}_{k\infty}$ смеси изотопов линейно зависит от X . Для смесей $\text{H}_2 - \text{D}_2$, $\text{H}_2 - \text{T}_2$, $\text{D}_2 - \text{T}_2$, $\text{He}^3 - \text{He}^4$ величина ε соответственно равна (для 50% концентрации смесей): $1,6 \cdot 10^{-2}$; $2,4 \cdot 10^{-2}$; $0,63 \cdot 10^{-2}$; $3,1 \cdot 10^{-2}$.

Гидростатический эффект по концентрации в обычных смесях значительно больше, чем в смесях изотопов [1, 8, 9], что может существенно увеличить эффективность их разделения. Это относится к критическим точкам жидкость — пар, в критических же точках жидкость — жидкость величина $(d^3 \mathcal{M} / dX^3)_{PT, k}$ значительно больше, чем в критических точках жидкость — пар [1], и, вообще говоря, гидростатический эффект по концентрации мал [3], за исключением, быть может, смесей, способных образовывать эмульсии вблизи критической точки [10] растворов He^3 в He^4 и растворов жидких металлов.

Разделительный эффект можно усилить путем центрифугирования, причем, так как диффузия в критической точке резко замедляется, влияние обратной диффузии не должно быть существенным.

Вообще говоря, в связи с резким замедлением диффузии с приближением к критической точке для достижения равновесного распределения концентрации по высоте вблизи критической точки требуется большое время (десятки часов [9]), однако основная часть этого распределения устанавливается (по-видимому, конвективным путем) приблизительно за 10 мин. Может оказаться, что этого начального этапа будет достаточно для эффективного разделения смеси.

Неоднородности температуры по ампуле существенно изменяют распределение концентрации по высоте [3], поэтому при проведении экспериментов по разделению необходимо тщательное термостатирование и во всяком случае нужна уверенность в том, что градиент температуры направлен против поля, т. е. усиливает разделительный эффект.

Более определенные выводы о возможностях применения этого метода разделения могут быть сделаны лишь после проведения соответствующих экспериментов. Расчеты, проведенные в настоящей работе, показывают, что этот вопрос заслуживает дальнейшего изучения.

Мы благодарны М. А. Анисимову, А. В. Воронелю и М. Ш. Гитерману за полезные обсуждения.

Поступило в Редакцию 30/VI 1971 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Воронель, М. Ш. Гитерман. ЖЭТФ, 48, 1432 (1965).
2. И. Р. Кричевский. «Ж. физ. химии», 41, 2458 (1967).
3. А. Т. Берестов, С. П. Малышенко. «Теплофизика высоких температур», 9, № 6 (1971).

4. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. Статистическая физика. М., «Наука», 1964, §§ 33, 96.
5. С. П. Малышенко, В. Г. Швальб. «Теплофизика высоких температур», 8, 762 (1970).
6. М. А. Анисимов. «Ж. физ. химии», 45, 787 (1971).
7. М. Ш. Гитерман, С. П. Малышенко. ЖЭТФ, 53, 2079 (1967).
8. Д. Л. Тимрот, К. Ф. Шуйская. «Инж.-физ. ж.», 10, 176 (1966).
9. Ю. И. Шиманский. Докт. дисс. Киев, 1968.
10. Е. Д. Щукин и др. «Докл. АН СССР», 189, № 1, 123 (1969).

Выходы Rb^{83} , Rb^{84} , Rb^{86} в реакциях с протонами, дейтонами и α -частицами

П. П. ДМИТРИЕВ, Н. Н. КРАСНОВ, З. П. ДМИТРИЕВА

УДК 539.17:539.172.12

Рубидий имеет три долгоживущих изотопа со сравнимыми периодами полураспада: Rb^{83} ($T_{1/2} = 83$ дня), Rb^{84} ($T_{1/2} = 33$ дня) и Rb^{86} ($T_{1/2} = 18,66$ дня). Особый интерес представляет Rb^{83} , используемый в исследованиях, основанных на эффекте Мёссбауэра (γ -переход

32 кэв). Наличие трех долгоживущих изотопов одного элемента создает проблему получения каждого из них с оптимальной радиоизотопной чистотой, т. е. с минимальными примесями двух других изотопов. При этом выбранный способ получения изотопа должен быть достаточно эффективным, т. е. иметь приемлемую для

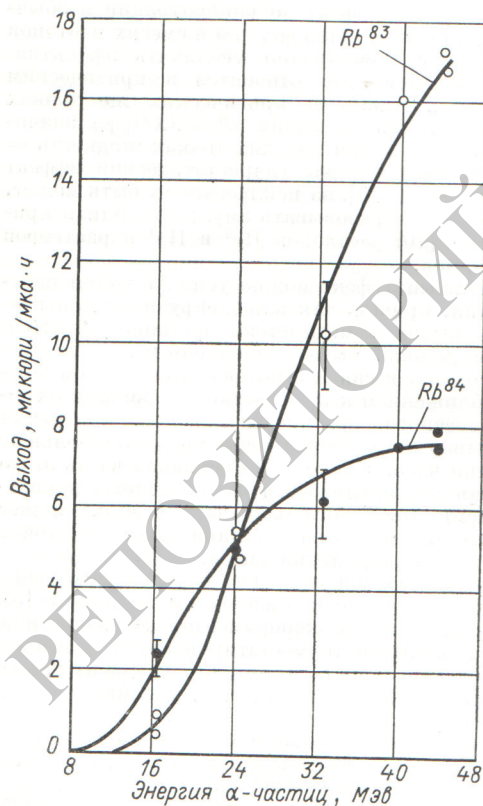


Рис. 1. Измеренная зависимость выходов Rb^{83} и Rb^{84} от энергии α -частиц для толстых мишеней из брома.

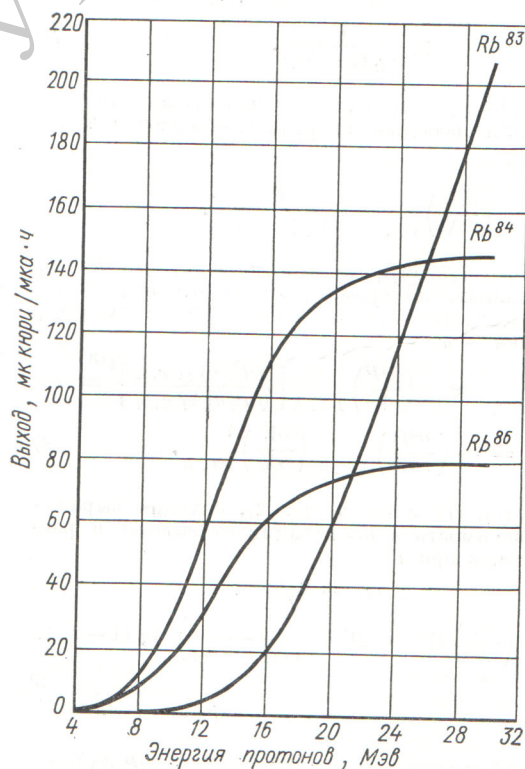


Рис. 2. Теоретические кривые зависимости выходов Rb^{83} , Rb^{84} , Rb^{86} от энергии протонов для толстых мишеней из криптона.