

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

РАДИОАКТИВНЫЙ ИЗОТОП ВОДОРОДА — ТРИТИЙ

Б. В. Айвазов и М. Б. Нейман

ОТКРЫТИЕ ТРИТИЯ И МЕТОДЫ ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ

Впервые предположение о возможном существовании изотопа водорода с массой 3 было высказано в 1933 г. Гильбертом, Льюисом и Франком⁵³, но не было подтверждено на опыте.

Латинер и Юнг⁷⁶, исследуя растворы HCl и HBr в тяжелой воде магнито-оптическим методом, обнаружили наряду с двумя минимумами, относящимися к H¹ и H², ещё один минимум, положение которого дало авторам повод приписать его изотопу водорода с массой 3.

Однако этот метод оказался ошибочным, и результаты измерений этих исследователей нельзя считать достоверными.

Открытие изотопа водорода с массой 3 принадлежит Олифанту, Хартеку и Резерфорду^{95,96}, которые в 1934 г. бомбардировали мишени из ND₄Cl, (ND₄)₂SO₄ и D₃PO₄ дейтонами с энергией от 20 000 до 100 000 вольт. При бомбардировке наблюдалась группа протонов с пробегом 14,3 см и группа других заряженных частиц с пробегом 1,6 см в равном количестве с первой. Авторы предположили существование реакции, в результате которой образуется протон и неизвестная до тех пор частица H³:



Наряду с заряженными частицами наблюдались также нейтроны, что заставило авторов предположить вторую параллельную реакцию с образованием нового изотопа гелия с массой 3:



По пробегу в 1,6 см были рассчитаны энергия и масса этой частицы. Энергия оказалась равной 1 MeV, а масса H³ — 3,0151.

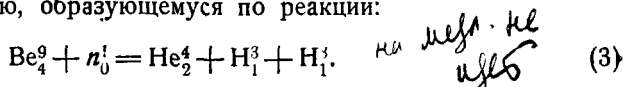
Исследованию этой же реакции посвящена статья Ди⁴¹, который получил при бомбардировке мишени из (ND₄)₂SO₄ дейтонами две группы заряженных частиц с пробегами 14,3 и 1,6 см и нейтроны с

максимальной энергией около 3 MeV. Было также показано, что образующиеся протон и частица H^3 разлетаются в противоположные стороны.

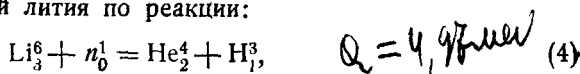
Последующими работами это открытие было подтверждено и в настоящее время изотоп водорода с массой 3 стал применяться как индикатор при изучении различных процессов химии и биологии^{69, 137} наряду с другими радиоактивными изотопами^{1, 3, 6, 12}, а также дейтерием^{4, 10}. В литературе имеется значительное число работ по изучению свойств этого нового изотопа водорода, а также несколько обзоров^{5, 13}.

В 1935 году была предложена номенклатура изотопов водорода⁴⁰, согласно которой водород с массой 3 называется тритий и обозначается символом Т.

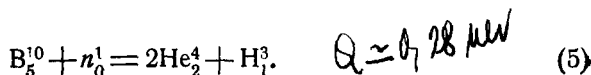
За первыми работами по получению трития по реакции (1) появился ряд работ по его получению из других элементов. Ф. Кюри⁷⁶ при бомбардировке нейтронами бериллия получил в камере Вильсона наряду с треками α -частиц более тонкие и длинные треки, которые он приписал тритию, образуемому по реакции:



Чадвик и Гольдхабер^{35, 36} и Ферми¹¹ с сотрудниками получили тритий бомбардировкой лития по реакции:



и бора по реакции:



Обе эти реакции идут с медленными нейтронами.

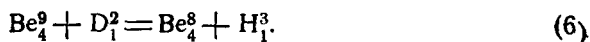
В отличие от Чадвика, работавшего с ионизационной камерой, Тейлор и Гольдхабер¹²⁵ применяли для исследования фотопластинки, которые предварительно пропитывались солью лития и затем облучались медленными нейтронами. Наблюденные треки соответствовали частицам, получающимся по реакции (4).

Длина треков соответствовала сумме длин треков обеих частиц и была равна для воздуха $6,9 \pm 0,2$ см.

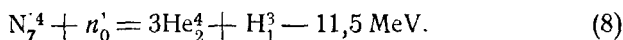
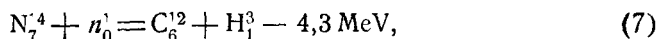
Для реакции (5) Тейлор¹²⁶ определил величину энергии, равную 3,3 MeV.

Результаты, полученные Чадвиком и Гольдхабером, были вскоре проверены Будницким, Курчатовым¹ и Латышевым³³, которые получили пробеги частиц для реакции (4) соответственно равными 2,0 и 6,5 см.

Вильямс с сотрудниками¹³⁵ изучали реакцию получения трития бомбардировкой бериллиевой мишени дейтонами с энергией 212 KeV:



Наряду с реакцией получения трития бомбардировкой бора медленными нейтронами Корног и Либби⁴⁹ изучали реакцию получения трития бомбардировкой азота нейтронами. Авторы приводят две возможные схемы реакции:



Рассчитанное поперечное сечение для захвата медленных нейтронов азотом составляет 10^{-28} см^2 .

Борст²⁷ изучала реакцию получения трития из азота бомбардировкой его дейтонами



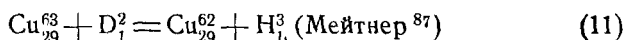
Порог этой реакции равен $(6,8 \pm 0,1) \text{ MeV}$, а энергия — $4,54 \text{ MeV}$.

Кришман⁷² и Борст²⁸ изучали реакцию получения трития из солей фтора (NaF бомбардировался дейтонами с энергией 9 MeV):

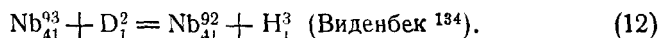


Порог этой реакции $(6,6 \pm 0,2) \text{ MeV}$. Получающийся F_9^{18} радиоактивен с позитронным излучением и периодом полураспада $(112 \pm 2) \text{ мин}$. Поперечное сечение захвата нейтронов с образованием H_1^3 равно $(3,9 \pm 0,4) \cdot 10^{-27} \text{ см}^2$.

Из реакций по получению трития бомбардировкой тяжёлых элементов изучены следующие:



и



Для первой реакции порог ниже 6 MeV . Образующаяся медь радиоактивна с периодом полураспада $10,5 \text{ мин}$.

Для второй реакции порог $5 - 6 \text{ MeV}$. Образующийся ниобий имеет два радиоактивных изомера с периодами полураспада $21,6 \text{ часа}$ и 11 дней .

Из приведённых реакций получения трития практически используются реакции (1), (4), (5) и (6). Эти реакции наиболее просто осуществимы и имеют большее поперечное сечение захвата нейтронов.

В таблице I приведена сводка известных в настоящее время реакций получения трития с указанием авторов, исследовавших эти реакции.

На практике используются только некоторые из реакций приведённых в табл. I. При наличии, в настоящее время, в распоряжении экспериментатора мощных источников нейтронов и дейтонов процесс получения трития в достаточных для эксперимента количествах не представляет трудностей. Обычно металлический литий, берилли

Реакции получения трития

№ п/п	Реакции	Мишень	Пробег H ³ в см	Выход H ³	Энергия реакции в MeV	Порог реакции в eV	Сечение захвата в см ²	Авторы
1	D, (D, H ³) H	ND ₄ Cl, D ₃ PO ₄	1,6	1:10 ⁶	—	<2·10 ⁴	—	Резерфорд с сотрудниками ^{95,96} Робертс ¹⁰⁷
	То же	(ND ₄) ₂ SO ₄	1,6	—	—	—	—	Ди ⁴¹
	" "	D ₂ O	—	—	4,0	—	—	Бретшер
	" "	D ₂ O	—	—	—	—	2·10 ⁻²⁸	с сотрудниками ³⁰
	" "	D ₂	—	1:5000 D	—	—	—	Борст ²⁵
	" "	D ₂	—	—	—	—	—	Харнвелл
	" "	D ₂	—	—	—	—	—	с сотрудниками ⁶⁰
	" "	D ₂	—	1:10 ¹²	—	<10 ⁴	—	Альварец
	" "	NaOD	—	1:10 ⁹	—	—	—	с сотрудниками ¹⁵
	" "	—	—	—	—	—	1,4-4,9×10 ⁻²⁶	Бурхоп ³⁴ Допель ^{43,44}
	" "	—	2,39	—	—	—	—	Ван Аллен
	" "	—	1,31±0,10	—	—	—	—	с сотрудниками ¹³¹
	" "	—	—	—	—	—	—	Бауер ²⁹
	" "	—	—	—	—	—	—	Боннер
	" "	—	—	—	—	3·10 ⁴	10 ⁻²⁶	с сотрудниками ⁶⁵
2	Li ⁶ (n, H ³) α	Li	5,5	—	~5	—	10 ⁻²¹	Флюгге ⁴⁹
	То же	LiOH	—	—	—	—	—	Чадвик и Гольдхабер ^{35, 36}
	" "	LiCl	—	—	—	—	—	Ферми
	" "	—	—	—	—	—	—	с сотрудниками ¹¹
	" "	—	—	—	—	—	—	Тейлор и Гольдхабер ¹²⁵

№ п/п	Реакции	Мишень	Пробег H ³ в см	Выход H ³	Энергия реакции в MeV	Порог реакции в eV _i	Сечение захвата в см ²	Авторы
	Li ⁶ (n, H ³) α	—	6,5	—	—	—	2·10 ⁻²²	Курчатов с сотрудниками ³³
	То же	—	5,9±0,06	—	4,86	—	—	Ливингстон и Гофман ⁸³
	" "	Li	6,1	—	4,97	—	—	Румбо с сотрудниками ¹¹⁰
3	Be ⁹ (n, 2H ³) α	—	5,36	—	—	—	—	Ротблат ¹⁰⁹
4	Be ⁹ (D, H ³) Be ⁸	Be	8,0	—	—	—	—	Ф. Кюри ⁷⁵ О'Нил и Гольдхабер ^{98,99}
	То же	—	—	1:2·10 ¹⁰	4,32	< 2·10 ⁵	—	Вильямс ¹³⁵
5	B ¹⁰ (n, H ³) 2α	B	—	—	—	—	10 ⁻²¹	с сотрудниками
	То же	бура	1,1±0,1	—	3,3	3,6·10 ⁶ ?	—	Чадвик ³⁶ Тейлор ¹²⁵
	" "	H ₃ BO ₃	—	—	—	—	10 ⁻²⁶	Корног и Либби ³⁹
	" "	—	1,08	—	—	—	—	Ротблат ¹⁰⁹
6	N ¹⁴ (n, H ³) C ¹²	NaNO ₃	—	—	—	—	10 ⁻²⁶	Корног и Либби ³⁹
7	N ¹⁴ (D, H ³) N ¹³	—	—	—	—	—	—	Борст ²⁷
8	F ¹⁹ (D, H ³) F ¹⁸	—	—	—	—	—	—	Борст ¹⁸
	То же	NaF	—	—	—	—	—	Кришман ⁷²
9	Cu ⁶³ (D, H ³) Cu ⁶²	—	—	—	—	—	—	Мейтнер ⁸⁷
10	Nb ⁹³ (D, H ³) Nb ⁹²	—	—	—	—	—	—	Виденбек ¹³⁴
11	He ³ (n, H ³) H	—	—	—	—	—	—	Хугес и Эглер ⁶⁶

или, реже, бор облучают медленными нейтронами на циклотроне или в котле для получения плутония из урана⁸. Облучённый литий либо растворяют в воде, получая при этом водород, содержащий тритий, либо из расплавленного лития выдувают полученный тритий водородом. В первом случае половина трития уходит на образование LiOT и не используется в качестве активного индикатора. Во втором случае потери активного вещества должны быть меньше, хотя также значительны из-за образования LiT .

Бериллий и бор после облучения чаще всего обрабатывают серной кислотой и получают водород с содержанием трития.

При работе с дейтонами большой энергии обычно облучают тяжёлую воду, которую после облучения подвергают электролизу или действию амальгамы магния. Получающийся дейтерий содержит тритий.

Во всех опытах стремятся получить тритий в виде газообразной смеси с водородом или дейтерием, так как энергия излучения трития слишком мала для проникновения частиц сквозь стенки счётчика и его приходится вводить внутрь счётчика в виде примеси к счётному газу. В таких случаях пары воды вредят нормальной работе и поэтому вводить их внутрь счётчика избегают.

В некоторых случаях тритий извлекается из воды T_2O или НТО (в виде которой он может быть получен в процессе его изготовления) путём изотопного обмена с парами этилового спирта, который является необходимой примесью к счётному газу. Этим приёмом исключается необходимость введения водорода или паров воды в счётчик.

ПЕРИОД ПОЛУРАСПАДА И ЭНЕРГИЯ β -ИЗЛУЧЕНИЯ ТРИТИЯ

Некоторое время после открытия тритий считался стабильным изотопом, хотя его радиоактивность была теоретически предсказана Боннером²⁵ в 1938 г. до экспериментального подтверждения его нестабильности. Это предположение основывалось на том, что точно определённая масса трития оказывалась больше массы изотопа He^3 более чем на массу одного электрона. Бликней¹¹⁶ с сотрудниками несколько позже подтвердили предположение Боннера.

Исходя из предположения стабильности трития, ряд исследователей определял содержание его в обычном водороде, дейтерии и тяжёлой воде. Тюв¹³⁰ с сотрудниками определили содержание трития в дейтерии как $1:10^6$. Бликней^{23, 84} с сотрудниками считали отношение трития к водороду в естественном водороде равным $1:10^9$ или меньше, а для тяжёлого водорода — $1:10^5$. Гольдсмит⁵⁶, обнаружив присутствие трития в звёздах, также считал, что тритий стабилен. Все эти предположения и измерения оказались ошибочными.

В 1940 г. Альварец и Корног¹⁶ впервые измерили активность газа, полученного ими при бомбардировке тяжёлой воды дейтонами. Выход активных атомов, определённый на счётчике Гейгера-Мюллера

ра, был приблизительно равен числу нейтронов, получающихся по $D + D$ реакции.

Несколько позже Альварец⁸⁵ с сотрудниками измерили период полураспада трития. По их данным он должен был быть больше 10 лет.

Одновременно с Альварецом О'Нил и Гольдхабер¹⁰⁰ определили период полураспада и константу распада трития, полученного по реакции (4). По данным этих авторов,

$$T_{50\%} = 31 \pm 8 \text{ лет} \quad \text{и} \quad \lambda = 7 \cdot 10^{-10} \text{ сек}^{-1} \pm 25\%.$$

Энергия β -излучения оказалась весьма незначительной; её максимум был равен $15 \pm 3 \text{ KeV}$. В этом случае максимальная энергия β -излучения измерялась по поглощению в алюминии.

Браун³² использовал для определения энергии β -излучения трития специально сконструированный счётчик Гейгера-Мюллера с сетчатым катодом. Схема такого счётчика изображена на рис. 1. Источником служила пластинка с нанесённой на неё пятиокисью фосфора, которая предварительно поглощала пары воды, содержащие тритий. Пластинка помещалась внутри счётчика и могла перемещаться, приближаясь или удаляясь от электродов счётчика. Счётчик заполнялся гелием при атмосферном давлении.

Было произведено две серии измерений активности, излучаемой тритием: с алюминиевой фольгой толщиной 0,5 мм, расположенной вокруг катода, и с той же фольгой, лежащей непосредственно на источнике активности. Число импульсов в минуту измерялось, как функция расстояния источника до сетки счётчика. Результаты этих опытов приведены на рис. 2.

Таким образом определялся максимальный пробег β -частиц трития в гелии; пробег оказался равным $13 \pm 1 \text{ мм}$. Счётчик предварительно градуировался по α -излучению полония. Вычисленная из этих опытов максимальная энергия β -излучения трития была равна $9,5 \pm 2,0 \text{ KeV}$.

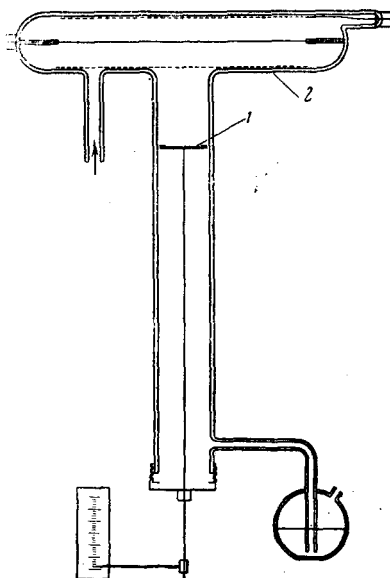


Рис. 1. Схема счётчика для обнаружения мягкого излучения:

1 — передвигающийся источник β -частиц, 2 — сетчатый катод.

Эти результаты измерений были подвергнуты критике в работе О'Нила¹⁰¹, считающего измерения Гольдхабера более достоверными.

Нильсон⁹¹ определял максимальную энергию β -излучения трития по измерениям фотографий треков, полученных в камере Вильсона. По измерению 108 фотографий была рассчитана максимальная энергия, равная $14,5 \pm 1$ KeV.

Интересный метод измерения энергии мягкого излучения предложили Уатс и Вильямс¹⁸³. Они изготовили счётчик Гейгера-Мюллера

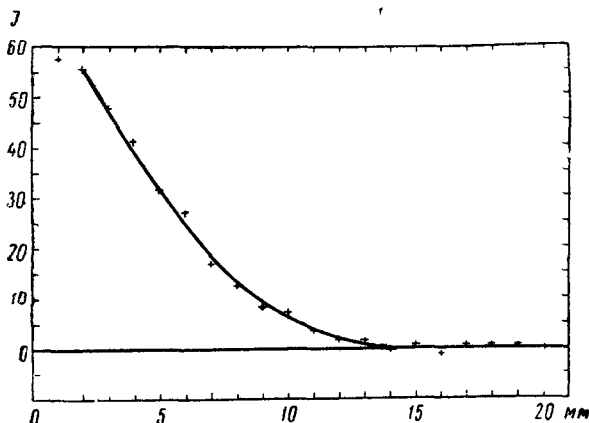


Рис. 2. Зависимость интенсивности счёта от расстояния источника до катода (поглощение β -частиц гелием).

с очень тонким ($0,07 \text{ мг/см}^2$) окошком, диаметром 12 мм, из плёнки коллодия. В опыте измерялось минимальное напряжение, при котором электроны, испускаемые вольфрамовой нитью и ускоренные разностью потенциалов, проникали сквозь окошко и собирались на аноде, помещённом за окошком. Оказалось, что электроны проникали при разности потенциалов в 12 KV. Далее, готовился источник активности с содержанием трития. Тонкий слой окиси алюминия, покрывающий алюминиевый диск, гидролизировался водой, содержащий НТО. Диск помещался в вакууме на расстоянии 12 мм от латунной пластинки напротив окошка и на него накладывался ускоряющий или тормозящий потенциал. Определялся потенциал, при котором прекращалось проникновение через окошко электронов, испускаемых тритием. Из полученного значения потенциала, необходимого для задерживания электронов и толщины окошка, можно было получить значение максимальной энергии, которое оказалось равным 11 ± 2 KeV. Кривая зависимости числа проникающих через окошко электронов от величины потенциала, полученная Вильямсом, приведена на рис. 3.

В конце 1947 года появились две работы, в которых, как нам кажется, приводятся наиболее достоверные значения для периода полураспада трития. Новик⁹⁴ приводит значение $12,1 \pm 0,5$ лет. Это значение было определено по накоплению He^3 в смеси водорода с тритием.

Известно, что тритий является излучателем электронов и его распад происходит по реакции



Кстати, этой реакции приписывается некоторыми авторами (см., например, Либби⁸¹) существование He^3 в атмосфере. Предполагается,

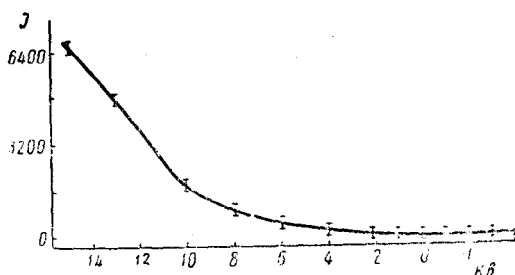


Рис. 3. Кривая зависимости числа отсчетов от потенциала.

что нейтроны космических лучей вызывают образование C^{14} и H^3 по реакциям:



и



Тритий, распадаясь, даёт гелий с массой 3.

Период полураспада трития в работе Гольдблата, Робинсона и Спенса⁵⁴ определялся в ионизационной камере, имеющей два концентрических золотых электрода. Внешний электрод соединялся с положительным полюсом, а внутренний — с отрицательным полюсом источника напряжения. Водород, содержащий тритий, вводился в камеру и определялся ионизационный ток. Измерения производились каждые 18 дней. По наклону прямой $\lg I/R$ — время, где I — измеренный ток, а R — сопротивление прибора, полученной из экспериментальных данных, определялся период полураспада трития. Учитывая возможные ошибки в 20%, авторы приводят значение периода полураспада $10,7 \pm 2,0$ лет.

Для наглядности в таблице II приводим сводку значений периода полураспада и максимальной энергии β -излучения трития.

Таблица II

№ п/п	Период полураспада	$E_{\text{макс}}$ в KeV	Авторы
1	—	13 ± 5	О'Нил и Гольдхабер ⁹⁹
2	>10 лет	—	Льюис, Альварес и Корног ⁸⁵
3	—	10 ± 1	Перлов ¹⁰³
4	31 ± 8 лет	15 ± 3	О'Нил и Гольдхабер ¹⁰⁰
5	—	$9,5 \pm 2$	Браун ⁸³
6	—	$14,5 \pm 1$	Нильсен ⁹²
7	—	11 ± 2	Уатс и Вильямс ¹⁰³
8	31 год	9,5	Либби ⁸²
9	$12,1 \pm 0,5$ лет	—	Новик ⁹⁴
10	$10,7 \pm 2$ года	—	Гольдблат с сотр. ⁵⁴

СВОЙСТВА ТРИТИЯ

1. Упругость пара трития и равновесие системы вода—тритий

Упругость пара жидких HT и DT определяли Либби и Бартер⁷⁹ дистилляцией очень малого объема жидкого водорода или дейтерия с содержанием трития. Пробы газа после дистилляции отбирались и производилось измерение активности в счётчике Гейгера-Мюллера. Счётным газом служили водород или дейтерий в смеси с парами этилового спирта. Давление водорода было равно 15 мм, а спирта 2—3 мм.

Тритий получался из лития на циклотроне Беркли с последующей обработкой H_2O или D_2O , причём выделялся HT или DT. Концентрация трития была равна приблизительно 10^{-9} моля на моль водорода.

Определяя удельную активность трития при дистилляции, авторы вычисляли молярную долю трития в водороде, а отсюда — упругость паров HT и DT.

По данным авторов, тритий легко выделяется перегонкой жидких изотопов водорода при условии пропускания смеси изотопов через катализатор, чтобы осуществить равновесие согласно реакциям:



Авторы не указывают, какой катализатор был ими применён.

Результаты измерений упругости паров HT и DT приведены в таблице III, где, кроме этих измерений, приведены для сопостав-

ления данные по измерению упругости паров H_2 , HD и D_2 , полученные другими исследователями^{118, 119}. Упругость пара для T_2 получена экстраполяцией данных Либби и Бартера.

Таблица III
Зависимость некоторых констант молекул водорода от их массы

Молекула		Упругость пара при 20,4° К в мм Hg	Температура кипения в градусах К	Скрытая теплота в кал/моль	
символ	масса			парообразования	плавления
H_2	2	760	20,4	215,9	—
HD	3	438	22,13	261	37 (при 16,6° К)
D_2	4	256	23,5	355,4	52,3 (при 18,6° К)
HT	4	254 ± 16	—	—	—
DT	5	123 ± 6	—	—	—
T_2	6	45 ± 10	—	—	—

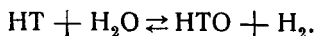
Теоретически константы равновесия системы вода — тритий были рассчитаны Либби⁸⁰, а давление пара НТО — Либби и Корног⁷⁸. Константы равновесия приведены в таблице IV, где даны также константы равновесия системы вода — дейтерий.

Таблица IV
Константы равновесия

Равновесия	20° С	100° С	200° С	300° С	400° С	500° С
$\frac{(HDO) (H_2)}{(H_2O) (HD)}$	3,78	2,65	2,09	1,75	1,54	1,37
$\frac{(HTO) (H_2)}{(H_2O) (HT)}$	6,24	3,83	2,66	2,09	1,77	1,52
$\frac{(DTO) (D_2)}{(D_2O) (DT)}$	1,58	1,37	1,17	1,15	1,12	1,08
$\frac{(D_2O) (HD)}{(HDO) (D_2)}$	3,03	2,27	1,78	1,55	1,40	1,29
$\frac{(HDO)^2}{(H_2O) (D_2O)}$	4,10	4,13	4,16	4,17	4,17	4,18
$\frac{(T_2O) (DT)}{(DTO) (T_2)}$	1,77	1,45	1,36	1,24	1,19	1,18
$\frac{(T_2O) (HT)}{(HTO) (T_2)}$	5,00	3,10	2,27	1,84	1,62	1,52
$\frac{(HTO)^2}{(H_2O) (T_2O)}$	3,18	3,57	3,71	3,77	3,82	3,83
$\frac{(DTO)^2}{(D_2O) (T_2O)}$	3,32	3,66	3,74	3,78	3,78	3,79

Зависимость константы равновесия от температуры для наиболее интересных практически систем $\frac{(HDO)(H_2)}{(H_2O)(HD)}$ и $\frac{(HTO)(H_2)}{(H_2O)(HT)}$ приведена на рис. 4 и 5.

Экспериментальное исследование равновесия системы вода — тритий выполнено Блэком и Тэйлором²². Была определена константа равновесия K системы



Парциальное давление НТО и НТ пропорционально числу распадов активного вещества, поэтому парциальные давления определялись

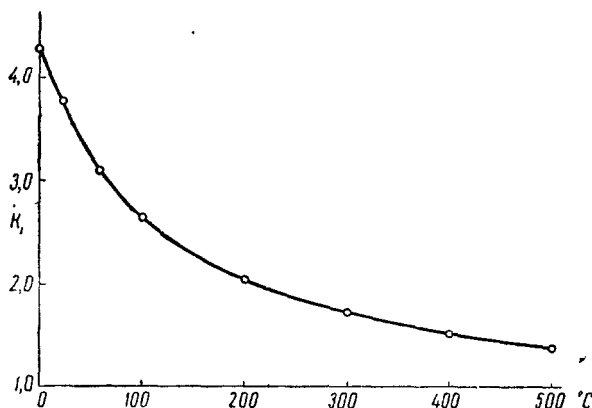


Рис. 4 Зависимость константы равновесия K системы $H_2O + HD \rightleftharpoons HDO + H_2$ от температуры.

по активности, измеряемой на счётчике Гейгера-Мюллера объёмом в 1 л. Счётный газ состоял из водяных паров (давление 2 мм Hg), паров спирта (давление 25 мм), водорода (давление от 8 до 20 мм) и аргона (давление 20 мм). Такая смесь обеспечивала нормальную работу счётчика.

Опыты проводились в системе приборов, изображённых схематически на рис. 6. Система 1 содержала вакуумное устройство, счётную трубку, измерительные приборы и запасные резервуары.

В системе 2, которая спайвалась с системой 1, определялось равновесие при низкой температуре.

Катализатором при исследовании равновесия служила платина на угле, поэтому система 2 содержала трубку, наполненную этим катализатором. Трубка имела водяную рубашку для поддержания постоянной температуры. Радиоактивная вода вводилась в систему 2 через кран 4. Через кран 6 поступал предварительно очищенный от ки-

слорода водород. Циркуляция осуществлялась насосом *E* и системой ртутных сосудов *F*.

Для исследования равновесия при высоких температурах использовалась система 3, так же как и система 2, припаяваемая к системе 1. Водород поступал через фильтр *A*, радиоактивная вода вводилась через шлиф *F* и поступала в ловушку *E*. Катализатор находился в трубке *G*, которая нагревалась водяной или масляной баней. Циркуляция осуществлялась насосом, не изображённым на схеме.

После установления равновесия смесь вводилась в счётчик вместе со счётным газом. По активности определялось парциальное давление компонентов. Так как истинная концентрация трития в водороде или в воде была порядка 10^{-12} , можно было считать давление три-

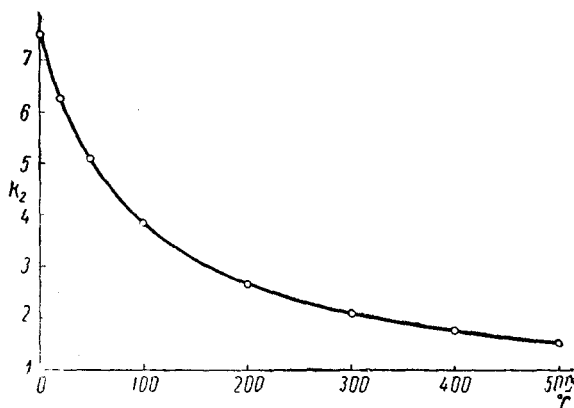


Рис. 5. Зависимость константы равновесия K системы $\text{H}_2\text{O} + \text{HT} \rightleftharpoons \text{HTO} + \text{H}_2$ от температуры.

тия равным нулю, а давление радиоактивной воды или водорода равным давлению неактивного компонента.

Для расчёта константы равновесия водород (как активный, так и неактивный) отделялся от воды (также активной и неактивной) и вводился в счётчик, в котором замерялось давление, объём и число импульсов в минуту. То же самое делалось для паров воды. Полученных данных было достаточно для определения константы равновесия, так как отношение числа импульсов в минуту к давлению паров воды в *мм* Hg приводит к отношению $[\text{HTO}]:[\text{H}_2\text{O}]$, а отношение числа импульсов в минуту к давлению водорода в *мм* Hg даёт отношение $[\text{HT}]:[\text{H}_2]$.

Результаты измерений при температурах от 16 до 303° С приведены в таблице V, где измеренные константы сопоставлены со значениями, рассчитанными теоретически Либби⁸⁰. Как видно из таблицы, совпадение экспериментальных данных, полученных Блэком и Тэйлором, с теоретическими значениями Либби удовлетворительное.

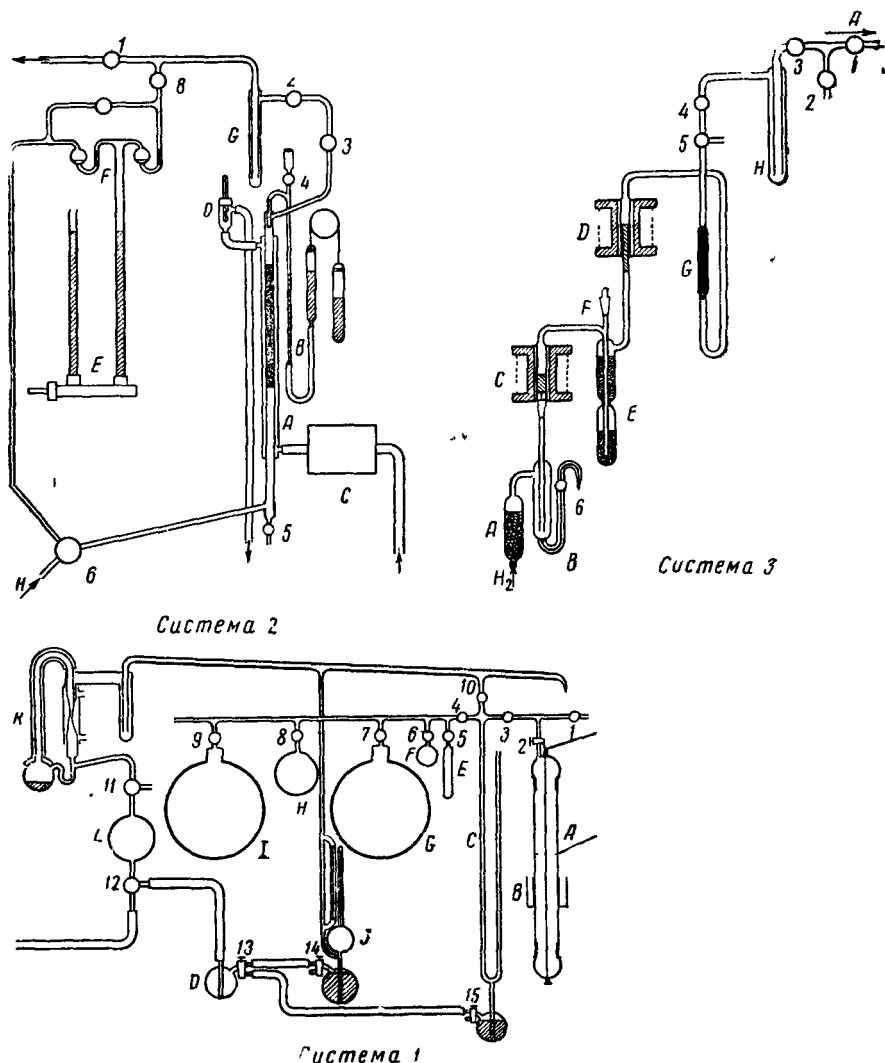


Рис. 6. Схема установки для определения равновесия системы вода—триций: Система 1. *A* — счётчик Гейгера-Мюллера; *B* — ванночка со стандартным раствором соли урана; *C* — манометр; *D* — ловушка; *E*, *F*, *G*, *H*, *I* — сосуды для хранения газов, воды и спирта; *J* — манометр Мак-Леода; *K* — ртутный насос, 1 — 15 — краны. Система 2. *A* — трубка с катализатором; *B* — приспособление для впуска воды в трубку *A*; *C* — циркуляционный насос; *E* — насос, 1 — 8 — краны. Система 3. *A* — *B* — ловушки; *E* — ловушка с водой, содержащей триций *G* — трубка с катализатором, 1 — 6 — краны.

Таблица V

Значение констант равновесия системы $\text{HT} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HTO} + \text{H}_2$

T °C	K эксперимент.	K теоретическ.
16,0	$6,75 \pm 0,04$	6,47
20,2	$6,47 \pm 0,12$	6,24
25,0	$6,25 \pm 0,05$	6,01
56,2	$5,05 \pm 0,05$	4,84
79,6	$4,37 \pm 0,05$	4,23
111,2	$3,76 \pm 0,04$	3,64
158,4	$3,10 \pm 0,06$	3,03
217,1	$2,64 \pm 0,04$	2,54
302,9	$2,17 \pm 0,02$	2,08

Из данных измерений авторы рассчитали все термодинамические величины изученной системы. Значения этих величин приведены в таблице VI.

Таблица VI

Термодинамические величины для реакции $\text{HT} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HTO} + \text{H}_2$

$\lg K = 0,292 \lg T + 336,5/T - 1,055$
$\Delta F^\circ = + 4,83 T - 1,34 T \lg T - 1540$
$\Delta H^\circ = 0,58 T - 1540$
$\Delta S^\circ = 1,34 \lg T - 4,25$
$\Delta C_p^\circ = 0,58 \pm 0,05 \text{ кал/град моль}$
$\Delta H_0^\circ = - 1540 \pm 160 \text{ кал/моль}$
$J = 1,055$

2. Масса, магнитный момент и спин трития

Впервые масса трития, равная 3,0151, была определена в 1934 г. Резерфордом с сотрудниками^{96,97,111}. Это же значение приводит Финберг⁴⁷. Бете²¹ приводит значение массы трития $3,01610 \pm 0,00033$. Наиболее поздние и, повидимому, более точные данные относятся к 1941 г. В работе Бергер²⁰ приведено значение массы трития $3,01683 \pm 0,00009$. В книге Полларда и Дэвидсона⁷, без указания источника, для массы трития приводится значение 3,01704.

Работ по экспериментальному определению магнитного момента трития мало^{17,24}. Закс^{112—115} в своих работах приводит полученную

им теоретически величину магнитного момента трития, равную 2,68 ядерных магнетонов. В другой работе Закс и Швингер¹¹³ дают значение 2,71. Вилларс^{127, 132} рассчитывает магнитный момент трития, как $\mu_{\text{H}^3} = \mu_{\text{H}^1} + 0,186 = 2,975$ ядерных магнетонов, причём магнитный момент протона, согласно Арнольду и Робертсу^{18, 19}, равен 2,789.

Блох²⁴ с сотрудниками приводят отношение магнитного момента трития к магнитному моменту протона, равное $1,067 \pm 0,001$. Андерсон и Новик¹⁷ определили отношение ядерного фактора g для трития к ядерному фактору для протона. Оно оказалось равным $1,06666 \pm 0,00010$.

Спин трития равен $1/2$. Расчётные данные приводят Гольдхабер⁵⁵ и Блох²⁴ с сотрудниками.

3. Энергия связи ядра H^3

Расчёту энергии связи ядра трития посвящено значительное число работ, особенно за последнее время (см., например, работы Томаса¹²⁹, Презента¹⁰⁵, Вильсона¹⁸⁶ и других^{31, 42, 48, 67, 70, 98, 121, 122}).

Мессей и Мор⁸⁶ расчёт энергии связи производили в предположении отсутствия взаимодействия между нейтронами. Это предположение привело к неверным результатам. При введении в расчёт взаимодействия между нейтронами была получена энергия, равная 8,1 MeV. Фролих⁵¹ с сотрудниками также получили из расчёта значение, близкое к 8,1 MeV.

Головин² на основании работ других авторов вычислил энергию связи ядра трития и получил величину 8,46 MeV. Из этих расчётов Головин пришёл к выводу, что глубина потенциальной ямы для ядра H^3 должна быть меньше 40 MeV, а ширина — больше $1,8 \cdot 10^{-13}$ см.

Кунду и Пуль⁷⁴ предполагают, что в ядре трития существует не два нейтрона, а одна частица — ди-нейтрон. Авторы предлагают использование трития, как частицы для введения двух нейтронов в ядра других элементов для получения нужных изотопов. Они предполагают следующий механизм такой реакции: когда ядро H^3 приближается к высокому потенциальному барьеру мишени, оно поляризуется и заряженный протон с силой отталкивается. Ди-нейтрон после этого проникает в ядро мишени, как целая частица — ди-нейтрон n_0^2 .

4. Угловое распределение ядерных частиц при реакциях получения трития

Этому вопросу посвящено несколько работ, в том числе подробная работа Нейерта^{90, 91}. В работе исследовано угловое распределение продуктов реакции (1) и дана зависимость углового распределения протонов от напряжения. Ряд работ^{61, 71, 89, 106, 117} посвящён теоретическим расчётам углового распределения частиц, получающихся, главным образом, при реакции (1).

5. Тритий, как снаряд ядерной артиллерии

В последнее время появились в печати работы, описывающие применение трития для бомбардировки тяжёлых мишеней при получении радиоактивных изотопов.

Ещё в 1939 году Гамов⁵², изучая ядерные реакции, происходящие в звёздах при очень высоких температурах, обратил внимание на возможность реакции с тритием

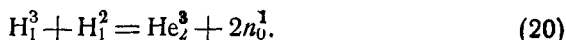


Колби и Литтл⁵⁸ предлагают два варианта реакции трития с дейтерием. Одна из них:



может служить источником нейтронов высокой энергии. Разность масс даёт значение энергии, равное 17,6 MeV.

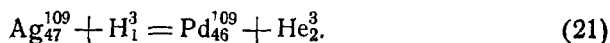
Вторая реакция:



Здесь возможно образование не двух нейтронов, а ди-нейтрона.

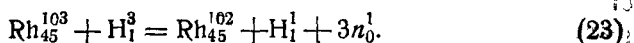
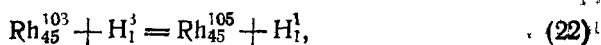
Кунду и Пуль^{73, 74} первые провели опыты с бомбардировкой ядрами трития. Тритий был получен по реакции (6). Бомбардировке подвергалась трубка из серебряной фольги, служившей мишенью. Перед трубкой помещался бериллий, который облучался пучком дейтронов в 10 MeV. Бериллий брался различной толщины.

В результате реакции получался радиоактивный палладий согласно уравнению



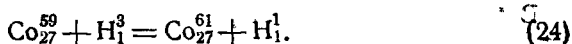
Порог реакции приблизительно равен 1,1—1,5 MeV. Период полураспада палладия равен 13,4 часам.

Те же авторы осуществили другие реакции согласно уравнениям:



В этих реакциях были получены радиоактивные изотопы родия Rh^{105} с периодом полураспада 35 час. и Rh^{102} — 210 дней. Кривые распада этих изотопов приведены на рис. 7.

Кроме родия, бомбардировался кобальт:



Активный кобальт имел период полураспада 1,75 часа.

Интересно отметить, что в этих реакциях одновременно вводится два нейтрона в ядро и получается новый радиоактивный изотоп. Это лишний раз подтверждает возможность существования ди-нейтрона.

Для таких тяжёлых ядер, как Rh и Co, мало вероятно образование компаунд-ядра. В приведённой работе Кунду и Пуля было экспериментально установлено, что выход 35-часовой активности не со-

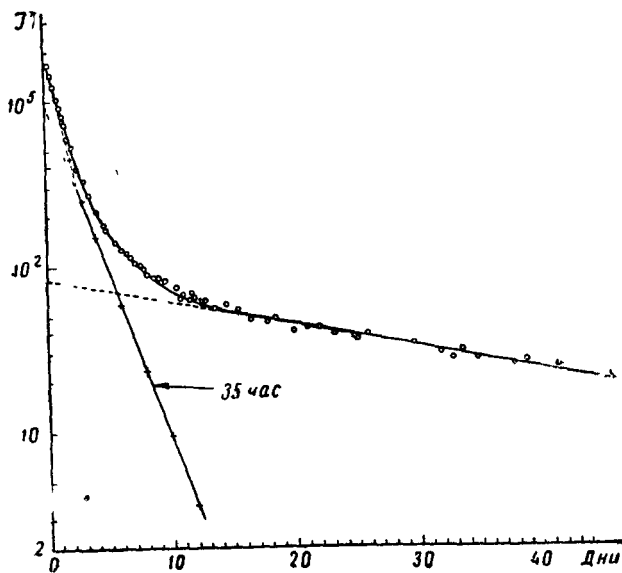


Рис. 7. Кривые распада радиоактивных изотопов родия, полученных в результате бомбардировки родия частицами H^3 .

ответствовал теоретическому выходу, рассчитанному для случая, если бы образовывалось компаунд-ядро. Такие схемы, как (H^3, n) , $(H^3, 2n)$ и $(H^3, 3n)$, не подходят, так как согласно этим схемам получаются стабильные ядра Rh и Co, тогда как в данном случае получались β -активные ядра.

На основании опытов эти авторы предлагают реакцию типа (H^3, p) и предполагают существование ди-нейтрона в ядре трития.

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТРИТИЯ

В большинстве случаев радиоактивность изучаемого препарата измеряется счётчиком Гейгера-Мюллера, являющимся удобным и достаточно точным прибором для целого ряда измерений. В подобных измерениях, обычно, радиоактивный препарат в виде твёрдого осад-

ка, реже в жидком виде, устанавливается в непосредственной близости к счётчику, причём энергия β -излучателя должна быть достаточной для проникновения электронов через стенку счётчика.

Благодаря очень малой энергии β -излучения трития, его нельзя готовить в виде твёрдого осадка и измерять активность, помещая препарат снаружи счётчика. Для измерения активности трития его обычно вводят внутрь счётчика вместе со счётным газом. Для этой цели служат специально сконструированные счётчики, которые обычно составляют одно целое с установкой, применяющейся для исследования.

В этом случае приходится обращать серьёзное внимание на состав счётного газа, так как не всякий газ и не во всех отношениях может быть использован для нормальной работы счётчика. Не рекомендуется употреблять в виде счётного газа чистый водород, который был бы удобен при измерении активности трития. Не рекомендуется также вводить в счётчик пары воды. Всё это ставит жёсткие условия для получения точных результатов при работе с тритием.

Ряд авторов применял в качестве счётного газа различные вещества. Так, например, Аллен и Рубен¹⁴ при изучении синтезов методом меченых атомов применяли в качестве счётного газа водород, впуская его в счётчик вместе с тритием. При этих условиях точность счёта не превышала 10—15%.

Эти же авторы, а также Гульд, Бликней и Тейлор⁵⁷, применяли в качестве счётного газа аргон с прибавлением паров спирта. В настоящее время такая смесь газов считается наиболее подходящей для счётчиков Гейгера-Мюллера.

Фонтана⁵⁰ применял для заполнения счётчиков пропан, а Пауэлл и Рейд¹⁰⁴ — бутан.

Стрейжман¹²⁴ сконструировал счётчик с малым слюдяным окошком, схема устройства которого приведена на рис. 8. Счётчик благодаря тонкому окошку, легко пропускающему мягкое излучение, позволяет считать активные вещества с малой энергией, не вводя их внутрь. Автор утверждает, что предлагаемый счётчик работает надёжно. Либби и Ли⁷⁷ предлагают счётчик с сетчатой трубкой, наполненный водородом. По утверждению этих исследователей такой счётчик позволяет считать частицы с малой энергией.

Интересный метод определения трития предложили Хенрикс и Марньетти⁶². Этот метод, позволяющий определять радиоактивное вещество с точностью до 2%, был первоначально предложен теми же авторами для определения радиоуглерода (C^{14}) в виде CO_2 .

В цитируемой работе тритий получался бомбардировкой бериллиевой мишени на циклотроне дейтонами. Мишень охлаждалась водой. Тритий, получающийся в этом случае по двум реакциям (6) и (1), оставался, повидимому, в мишени в виде газа TD. Для извлечения этого газа мишень помещалась в кварцевую трубку, из которой, после этого, откачивались газы. Далее вводился водород и трубка

нагревалась до красного каления в течение 15 мин. Затем водород окислялся над окисью меди при 300°C , причём получалась вода, содержащая тритий. Для измерений применялась не вода, а водород, содержащий тритий, для чего вода подвергалась действию амальгамы магния. Измерения производились в кварцевой камере, наполненной водородом до 1 ат, с электрометром Лауритсена. Употреблявшийся образец содержал около 1 милликури трития в 2 миллимолях водорода.

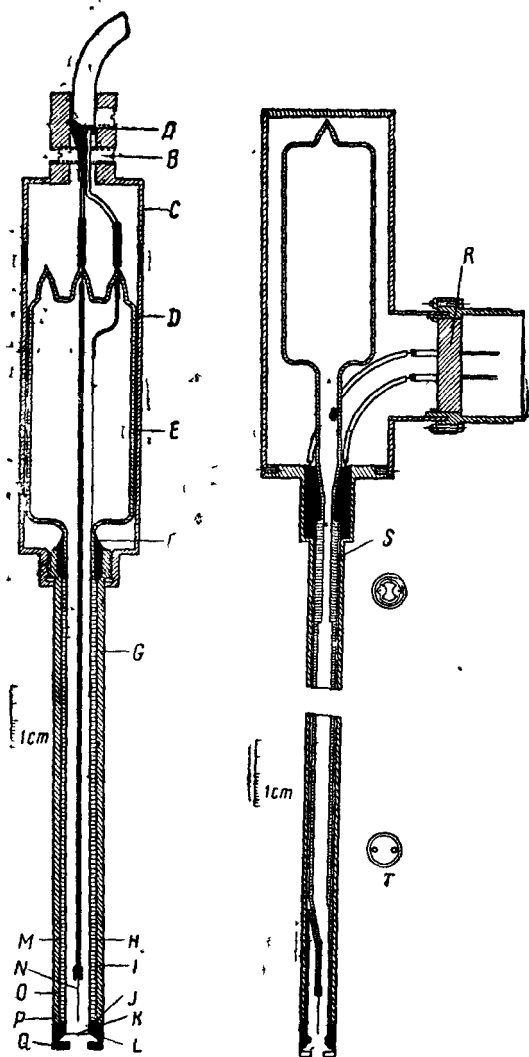


Рис. 8. Схема счетчика со свинцовым окошком: K — окошко; N — нить; M — катод; G — защитная рубашка; R — вводы.

Наиболее точно методика количественного определения трития отработана Эйдиновым⁴⁵. Автор предлагает для работы с тритием

Методика была отработана на бензоле, в который вводился тритий изотопным обменом по методу Поляни⁶⁴. Обмен проводился на никелевом катализаторе, причём был взят обычный бензол и водород с содержанием трития НТ. Опыты проводились при различной концентрации активного бензола в неактивном. После обмена количество активного бензола определялось сжиганием, причём образующаяся вода разлагалась на амальгаме магния и выделяющийся водород с примесью трития вводился в счётчик. По активности полученного водорода, зная активность водорода до обмена, определялось количество активного бензола.

счётчик Гейгера-Мюллера большого размера. Схема такого счётчика приведена на рис. 9. Счётчик наполнялся водородом и парами спирта. Общее давление газа составляло 65—75 мм Hg.

В таблице VII приведены, для примера, данные счёта в зависимости от парциального давления водорода с содержанием НТ и общего давления газа. Как видно из таблицы, счёт остаётся пропорциональным количеству газа, содержащего тритий.

Эта пропорциональность давлению активного газа позволяет количественно определять тритий в пределах указанных давлений.

Для проверки воспроизводимости результатов автор проводил измерения одинаковых образцов, содержащих тритий, в нескольких счётчиках одновременно. Результаты некоторых измерений приведены в таблице VIII. Как видно из таблицы, отклонения от среднего для данного образца и для одного и того же образца, измеренного в разных счётчиках, не превышают 3%, что составляет для большинства измерений вполне достаточную точность.

Этот метод определения трития автор ¹⁸⁴ использовал в своей работе по определению фактора разделения водорода от трития электролизом.

Метод обогащения воды тритием путём электролиза был предложен Тэйлором ¹²⁹ с сотрудниками. В работе Эйдинова приведено описание аппаратуры для электролиза и даются значения фактора изотопного разделения. Электролизу подвергался водный раствор NaOH, содержащий известное количество NaOT. Электролиз проводился в приборе, изображённом схематически на рис. 10. Раствор NaOH,

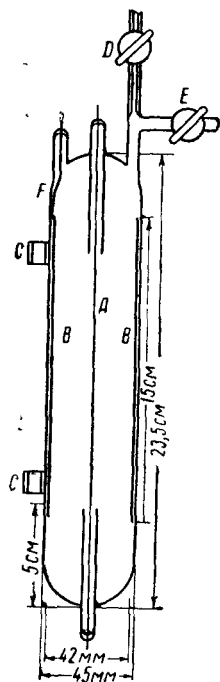


Рис. 9. Схема счётчика, работающего при введении активного вещества вместе со счётным газом: А — нить; В — катод; С — ванночки со стандартным раствором; D, E — краны.

Таблица VII
Зависимость скорости счёта от парциального давления НТ в счётнике

Давление в мм Hg при 25° C					Количество отсчётов в минуту	Количество отсчётов в минуту на 1 мм Hg давления H ₂ с содержанием НТ
водорода, содержащего НТ	общее H ₂	спирта	аргона	общее		
10,8	25,5	20,0	19,5	65,0	1140	106
17,0	24,5	21,0	22,0	67,5	1820	107
25,0	25,0	25,0	25,0	75,0	2660	106

Таблица VIII

Пример точности измерений активности трития в различных счётчиках

№ счётчика	Давление в мм Hg при 25° С				Количество отсчетов в минуту	Количество отсчетов в минуту на 1 мм Hg давления HT + H ₂
	HT + H ₂	спирт	аргон	общее		
Счётчик № 2	23,4	22	23	68,4	2730	117
	22,1	23	25	69,1	2620	118
Образец № 1	23,7	23	22	69,7	2790	118
	25,3	24	21	70,3	2990	118
	23,3	25	22	70,3	2770	119
Счётчик № 1	23,2	21	24	68,2	2660	115
	21,4	23	25	69,4	2470	115
Образец № 1	25,3	25	28	78,3	2920	115
	21,2	24	23	68,2	2430	115

с содержанием трития, вливался из сосуда *E* в электролизер *A*, *A'*. Водород, содержащий тритий, собирался в колбе *H'*, откуда через

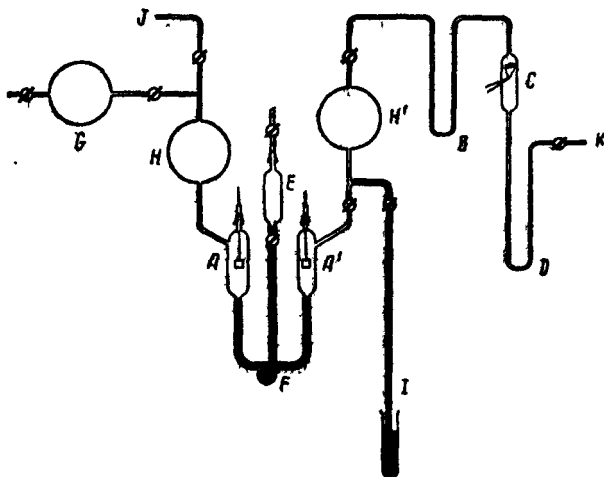


Рис. 10. Схема установки для обогащения водорода и дейтерия тритием путём электролиза: *A*, *A'* — сосудов для электролиза; *B*, *C*, *D* — осушка и выжигание газа; *E* — ловушка с водой, содержащей тритий; *G*, *H* — сосуды для сбора газа.

трубки для вымораживания воды и выжигания кислорода поступал в счётчик Гейгера-Мюллера в смеси со спиртом и аргоном. Полученные данные приведены в таблице IX.

Иориш и Тэйлор⁶⁸ для измерения активности трития также применяли счётчик Гейгера-Мюллера с внутренним наполнением. В ка-

Таблица IX

Фактор разделения водорода и трития

Источник водорода	Активность трития в минуту на 1 мм Hg давления H ₂ при 25° (средние значения)	Фактор изотопного разделения
Щелочной раствор	571	—
Водород { Электролиз № 1 . . .	38,9	14,7
" " № 2 . . .	42,7	13,4

честве счётного газа употреблялась смесь аргона и паров спирта. Тритий вводился в молекулу спирта изотопным обменом из воды. Общее давление газа в счётчике было 20 мм.

ПРИМЕНЕНИЕ ТРИТИЯ, КАК ИНДИКАТОРА В ХИМИИ И БИОЛОГИИ

В настоящее время число работ по применению трития, как индикатора, при изучении химических и биохимических процессов ещё невелико.

Нет сомнения, однако, что тритию в этом отношении будет принадлежать одно из первых мест наряду с углеродом, фосфором и серой.

Если нерадиоактивный изотоп водорода—дейтерий, уже нашёл широкое применение при изучении ряда проблем, особенно в химии, то применение трития поможет выяснить механизм ряда реакций, например, синтеза хлорофилла.

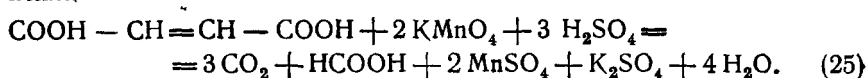
1. Окисление фумаровой кислоты

Начало применению трития, как индикатора, было положено работами Аллена и Рубена¹⁴ в 1942 году.

Для исследования механизма окисления и синтеза фумаровой кислоты Аллен и Рубен применили радиоактивный углерод C¹¹ и тритий.

Активность трития определялась в счётчике Гейгера-Мюллера, который наполнялся водородом с примесью трития и добавкой этилового спирта при давлении 15 мм Hg или же смесью аргона с 10% спирта и добавкой паров воды, содержащей тритий.

Фумаровая кислота, не содержащая активности, растворялась в активной серной кислоте и окислялась перманганатом согласно уравнению



Сульфат-ион осаждался BaCl_2 , а образующаяся муравьиная кислота в смеси с водой отгонялась в вакууме. Путём нейтрализации Na_2CO_3 и сушкой полученной соли был приготовлен сухой формиат натрия, который сжигался до CO_2 и H_2O . Получающаяся при этом вода улавливалась и из неё выделялся водород с помощью магния при 620°C . Водород впускался в счётчик, где определялась его активность. Оказалось, что активность такого водорода была очень мала.

Отсюда авторы делают вывод, что во время окисления фумаровой кислоты, несмотря на глубокое разрушение её молекулы, связь углерода и водорода в метиновой группе CH не нарушается.

2. Синтез иодистого метила и изучение реакции Меншуткина

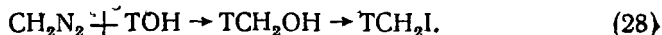
Харманом, Стюартом и Рубеном⁵⁹ был синтезирован иодистый метил, содержащий радиоактивный углерод ($\text{C}^{14}\text{H}_3\text{I}$) и тритий (CTH_2I). Последний получался по реакциям:



или

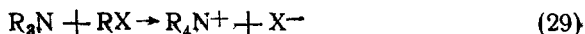


или



Было получено около 2 г активного иодистого метила. Синтез был проведён с целью применения активного иодистого метила для изучения реакций обмена в аминах.

Реакция между аминами и органическими галбидами

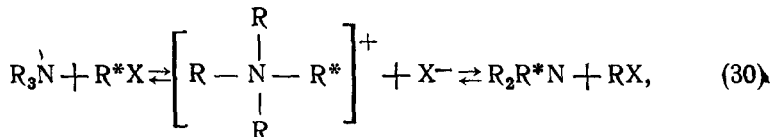


давно привлекала исследователей и вызывала споры по поводу её механизма.

Харман, Стюарт и Рубен⁵⁹ попытались изучить механизм этой реакции с помощью приготовленного ими иодистого метила с содержанием в нём трития. Они исходили из предположения, что если в промежуточном продукте, образующемся в результате обратимой реакции, все алкильные группы эквивалентны по отношению к галоиду, то при осуществлении реакции алкилирования алкилом, содержащим активное вещество, например, тритий, активность в результате об-

мена должна быть обнаружена в непрореагировавшем амине так же, как и в галоид-алкиле.

Реакцию можно изобразить схемой:



где звёздочка означает активный радикал.

Для проверки этого предположения была проведена реакция между TCH_2I и $(CH_3)_3N$ в спиртовых и бензольных растворах.

В течение двух часов в 95% спирте находилось 2 эквивалента $(CH_3)_3N$ на 1 эквивалент TCH_2I . После этого определялась активность амина. Оказалось, что его активность была совершенно незначительной (менее 1% от всей активности). Вся активность была обнаружена в $(CH_3)_4NI$, образующемся в результате реакции.

Была проведена реакция между $C_6H_5(CH_3)_2N$ и TCH_2I в спиртовом и бензольном растворах. Через 3 часа активности в амине обнаружено не было ни в том, ни в другом случае.

Был приготовлен спиртовой раствор тетраметиламмонийхлорида и TCH_2I для проверки наличия обмена между радикалом, связанным с хлором в соли и радикалом из RI . Через 8 часов никакого обмена обнаружено не было.

Отсюда авторами делается вывод, что в образующемся промежуточном соединении типа $[R_4N]^+$ четыре радикала не эквивалентны между собой, а что один из них при распаде молекулы связывается с галоидом и не обменивается с остальными радикалами.

3. Обмен водорода в ароматических аминах

Фонтана⁵⁰ изучал обмен водорода в сложных ароматических аминах. С этой целью он применил дейтерий и тритий. Был изучен обмен между водородом воды и следующими аминами: кристалл-виолет, метилен-блау, метил-оранж, конго-рот, бензидин, бензидин-1-HCl и бензидин-2-HCl.

Было показано, что при комнатной температуре реакция обмена идёт очень медленно. При повышении температуры до 100° С и при прибавлении серной кислоты в качестве катализатора обмен заметно ускоряется.

Так, например, кристалл-виолет с содержанием трития за 3 месяца при комнатной температуре потерял только лишь 2% своей первоначальной активности. При 100° с серной кислотой, как катализатором, за 7 дней кристалл-виолет потерял около 60% своей активности.

4. Некоторые опыты по фотосинтезу и роль хлорофилла

Для проверки теории о роли хлорофилла, как донора водорода в фотосинтезе, Норриш, Рубен и Аллен⁹³ применили тритий. В опытах использовалась вода с содержанием в ней трития (НТО). В качестве испытуемого растения была взята *Chlorella pyrenoidosa*.

В процессе фотосинтеза не было обнаружено хлорофилла, содержащего тритий. Синтез проводился параллельно в НТО и Н₂O.

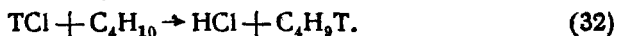
Было обнаружено также меньше 5% от ожидаемого обмена при реакции между чистым хлорофиллом и 80% спиртом, содержащим НТО.

Вопрос о роли хлорофилла в фотосинтезе после этой работы остался открытым.

5. Исследование механизма изомеризации бутана

Для установления механизма изомеризации бутана в изобутан Пауэлл и Рейд¹⁰⁴ применили тритий, полученный ими на циклотроне по реакции (1) в виде воды. Водород из воды выделялся электролизом. TCl был приготовлен реакцией HT с хлором на активном угле при 300° С. Нормальный бутан готовился гидролизом $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{MgBr}$ в кислом растворе, содержащем НТО. Изобутан — также гидролизом $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{MgBr}$. Для измерения активности применялся бутан в смеси с водородом, содержащим HT. Эта смесь считается авторами вполне подходящей для хорошей работы счётчика. Давление в счётчике около 40 мм, напряжение — 1800 вольт. Использовались два вида счётчиков — один объёмом 482 см³, другой — 41,4 см³.

Исследовался обмен между бутаном и водородом из HT и TCl. Результаты опытов позволяют заключить, что обмен из водорода прямо не идёт, а что сначала идёт обмен между HT и HCl, всегда образующейся на катализаторе AlCl₃, а затем между TCl и углеводородом по схеме



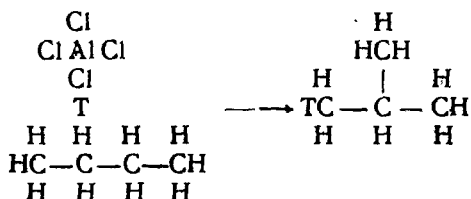
Далее исследовался обмен между C₄H₉T и H₂.

Результаты оказались интересными и несколько неожиданными.

Скорость обмена трития, связанного с первичным углеродом в изобутане, оказалась больше, чем скорость обмена трития, связанного с третичным углеродом. Наоборот, в нормальном бутане скорость обмена трития, связанного с вторичным углеродом, оказалась больше скорости обмена трития, связанного с первичным углеродом.

Опыты по изомеризации *n*-бутана в изобутан проводились на катализаторе AlCl₃ в присутствии HCl и TCl.

Авторами предлагается следующий механизм изомеризации, подтверждённый опытами с применением трития. Бутан контактирует с катализатором, так что водород соляной кислоты в комбинации с AlCl_3 сближается с водородом, находящимся у вторичного углерода в бутане:



Ослабление связи между первичным и вторичным углеродами и её разрыв происходят из-за присутствия трёх атомов водорода и двух атомов углерода при одном углероде. AlCl_4 , существуя без водорода, стремится стать в положение между двумя вторичными углеродами и оторвать водород от второго вторичного углерода, что приводит к свободной связи между двумя вторичными углеродами.

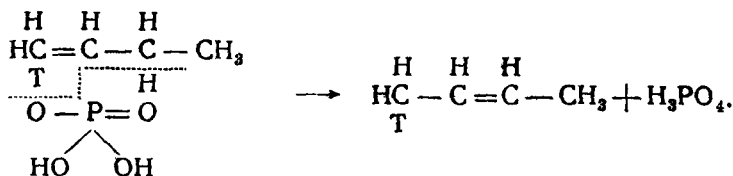
После этого метильная группа CH_3 может либо соединиться со вторым вторичным углеродом, образуя изобутан, либо вернуться в исходное положение, образуя нормальный бутан.

Если схема верна, то тритий из TCl должен перейти в изобутан, что и наблюдается на опыте при проведении реакции с TCl .

6. Изучение реакции изомеризации бутилена

На основании опытов по изомеризации бутилена в псевдобутилен, проведённых на фосфорной кислоте, содержащей тритий, Туркевич и Смит¹²⁹ предлагают механизм изомеризации, также связанный с переносом водорода катализатором, как это было предложено Пауэллом и Рейдом в только что рассмотренной работе.

В общих чертах механизм изомеризации бутилена сводится к следующему. При приближении молекулы бутилена к молекуле фосфорной кислоты, один из атомов водорода кислоты занимает положение, близкое к крайнему углероду с двойной связью,



Кислород, не имеющий водорода в кислоте, занимает при этом положение, близкое к вторичному углероду.

При распаде этого комплекса, кислота отдаёт свой водород крайнему углероду и отнимает водород у вторичного углерода, в

результате чего происходит переход двойной связи с образованием псевдобутилена.

Если такая схема правильна, то тритий, содержащийся в фосфорной кислоте, должен быть обнаружен в результате изомеризации в углеводороде. В проделанных авторами опытах была обнаружена активность в получающемся при изомеризации псевдобутилене.

На основании опытов авторы считают, что реакции, связанные с наличием двойной связи углерода, как-то: миграция, алкилирование, полимеризация, крекинг и изомеризация, идут по общему механизму с переносом водорода катализатором.

Так, полимеризация, например, идёт, по их мнению, по следующему механизму: водород переносится одним из двух олефинов, причём в переносе участвует катализатор. При алкилировании идёт перенос водорода от парафина к олефину.

Несомненно, что детальное изучение этих процессов, с применением трития, даст возможность наиболее полно разобраться в механизме действия катализатора в происходящих реакциях.

7. Обмен ионов трития и водорода при алкилировании

Изучению процесса алкилирования, также связанного с переносом водорода катализатором, посвящена работа Стюарта и Хармана¹²³.

Авторы попытались выяснить механизм алкилирования изобутана псевдобутиленом в присутствии тритий-серной кислоты.

Опыты показали, что обмен водорода в псевдобутилене проходит очень быстро и что имеется равновесие водорода в псевдобутилене и серной кислоте. Кроме того, определением активности в различных фракциях углеводородов, получающихся в результате алкилирования, было установлено равномерное распределение трития между всеми атомами в псевдобутилене.

8. Измерение количества воды в живых организмах

Первая работа по измерению трития, как индикатора в биохимических процессах, появилась в 1947 году. Эта работа Пэйса¹⁰² с сотрудниками посвящена определению количества воды в живых организмах при помощи трития.

Радиоактивная вода, НТО, была приготовлена растворением бериллиевой мишени после бомбардировки её дейтонами в 6N соляной кислоте в вакууме. Активность измерялась в парах, путём введения их в счётчик Гейгера-Мюллера.

Два кролика получили внутривенное вливание крепкого раствора НТО — первый 5,09 мл и второй 1,96 мл. Затем по определению активности различных вытяжек определялось общее количество воды, содержащейся в организме.

Это количество определено, как 73,2% от всего веса кролика, что хорошо совпадает с результатами, полученными другими анализами.

Время распределения активной воды в организме кролика составляет меньше 30 мин.

После опробования на кроликах, опыт был повторён на людях. Количество воды в организме человека оказалось равным по этому методу 64,7%. Рассчитанное количество для человека среднего веса 65,2%. Время распределения активности по организму человека составляет 1 час.

9. Применение трития для определения растворимости воды

Иориш и Тэйлор⁶⁸ исследовали растворимость воды в бензоле методом радиоактивного индикатора и разработали методику измерения активности трития.

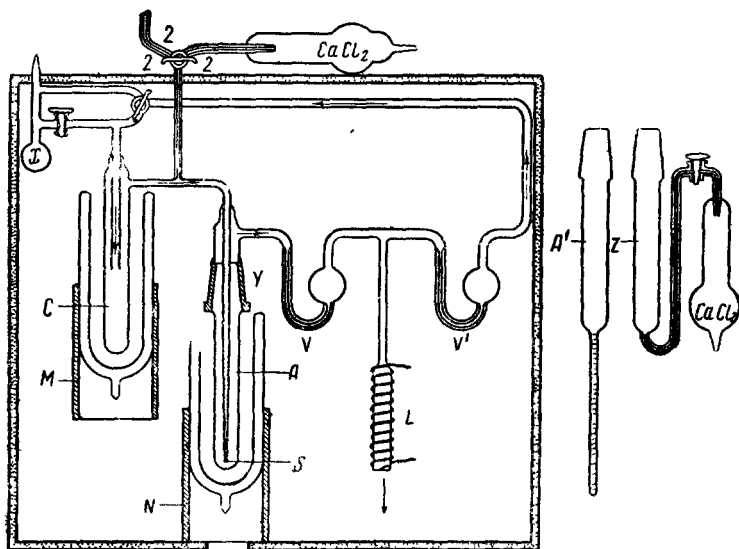


Рис. 11. Схема установки для насыщения растворителя малым количеством воды: А — сосуд для насыщения; А' — сосуд с калиброванным капилляром для переноса образца; S — капилляр для пропускания воздуха, насыщенного парами воды.

Тритий приготавлился на циклотроне бомбардировкой D_2O . Экспериментальный метод состоял из 1) насыщения углеводорода парами тяжёлой воды с тритием (TDO), 2) взятия пробы насыщенного раствора и 3) измерения активности образца.

Поток воздуха насыщенного парами TDO и бензола, осуществлялся в циркуляционной установке, схема которой изображена на рис. 11.

Циркуляция осуществлялась ртутным насосом и двумя сосудами со ртутью V и V' . Съемный сосуд A содержал бензол, температура которого поддерживалась постоянной погружением в сосуд Дьюара с водой. Воздух поступал в ловушку, также погруженную в воду. Во избежание конденсации паров бензола в трубках вся установка помещалась в обогреваемый шкаф, температура которого была выше температуры ловушки.

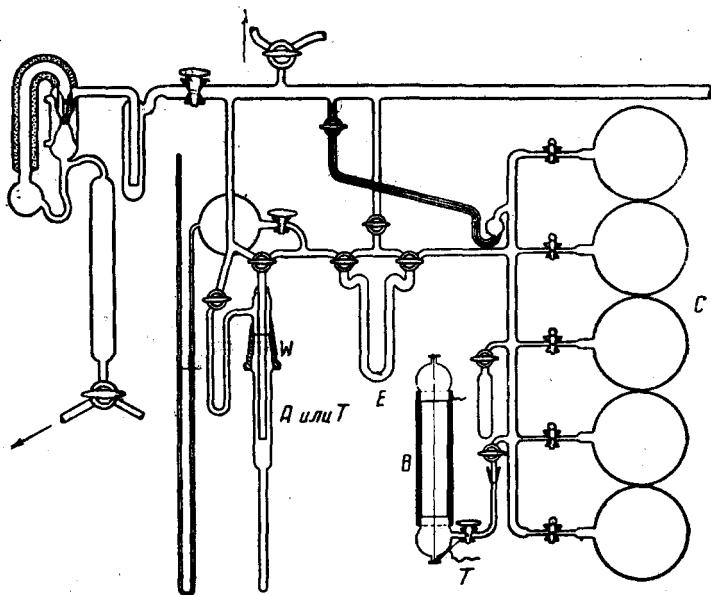


Рис. 12. Схема установки для определения трития, содержащегося в растворенной в бензоле воде: A — сосуд с образцом, содержащим тритий; B — счётчик; C — колбы; E — U-образная трубка с CaO .

В ловушку C вводилась радиоактивная вода в количестве 0,1 мл, после чего ею насыщался воздух. В сосуд A наливался бензол, и начиналась циркуляция насыщенного водой воздуха до насыщения его бензолом. Эта операция проводилась в течение 4 часов.

После насыщения часть радиоактивного образца отсасывалась в тонкую трубку S с помощью насоса открытием крана 2. Сосуд A удалялся, а вместо него подставлялся калиброванный сосуд A' , изображенный сбоку на том же рисунке. В этот сосуд переносилась проба образца, причём замерялся её объём.

Для измерения активности, сосуд A' переносился на другую установку, имеющую счётчик. Схема этой установки изображена на рис. 12.

где p_1 —давление TDO в мм Hg в образце газа, служащего для измерения. Это давление TDO в газовой фазе в равновесии с раствором, когда бензол насыщен водой.

Пусть A —число импульсов в минуту на моль TDO. Число молей определяется из уравнения (33). Наблюдаемая активность образца была 2314 отсчётов в минуту, откуда

$$\frac{2314}{A} = 1,685 \cdot 10^{-7} p_1,$$

или

$$p_1 = \frac{2314}{1,685 A} \cdot 10^7 = \frac{1,375}{A} 10^{10} \text{ мм Hg.}$$

В 1 см³ бензола при 20° С было найдено 16550 отсчётов в минуту. Поэтому молекулярная концентрация TDO в растворе воды в бензоле

$$\frac{16550 \cdot 78,05}{A \cdot 0,895} = \frac{1,445}{A} 10^6 \text{ молекул TDO на молекулу бензола.}$$

Отсюда константа K для TDO будет:

$$K = \frac{p_1}{n_1} = \frac{1,375 A^{-1} \cdot 10^{10}}{1,445 A^{-1} \cdot 10^6} = 0,952 \cdot 10^4.$$

Следовательно, растворимость H₂O в бензоле при 20° С равна

$$n_2 = \frac{p_2}{0,952} \cdot 10^{-4},$$

где p_2 —давление паров H₂O. При 20° С $p_2 = 17,535$ мм Hg и

$$n_2 = 18,4 \cdot 10^{-4} \frac{\text{моля H}_2\text{O}}{\text{моль C}_6\text{H}_6}.$$

Соответственно в других единицах растворимость выразится:

1) в 100 см³ бензола растворяется $2,105 \cdot 10^{-3}$ моля H₂O или $3,80 \cdot 10^{-2}$ г H₂O;

2) в 100 г бензола растворяется $4,25 \cdot 10^{-2}$ г H₂O.

Результаты, полученные авторами при трёх температурах, сравниваются в таблице XI с данными других исследователей.

Таблица XI

Растворимость воды в бензоле, определённая различными методами (в г H₂O на 100 г C₆H₆)

Температура в °С	Данные Иориша и Тэйлора	Данные других авторов				
		58	9	63	87	108
10	0,030	0,040	0,035	0,043	0,082	0,045
20	0,0425 0,0445	0,056	0,055	0,057	0,044	0,057
26	0,054	0,070	0,069	0,070	0,057	0,067

Результаты измерений Иориша и Тэйлора лучше всего совпадают с данными Клиффорда, который измерял растворимость воды поглощением её СаО. Другие методы дают более высокие значения. Повидимому, совпадение с данными Клиффорда следует отнести за счёт неполного поглощения воды окисью кальция.

Возможная ошибка измерений оценивается авторами в несколько процентов.

Нам кажется, что этот метод заслуживает внимания и может быть применён в ряде других случаев.

Метод применим, однако, только для тех случаев, когда отсутствует изотопный обмен водорода между водой и растворителем.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Брежнева, С. Рогинский, Усп. Хим. 7, 1503 (1937).
2. И. Головин, Ж. Э. Т. Ф., 8, 658 (1938).
3. Г. Гринберг, Усп. Хим., 9, 771 (1940).
4. Г. Ландсберг, У. Ф. Н., 12, 343, (1932).
5. Г. Любарский, Усп. Хим., 16, 422 (1947).
6. М. Нейман, Ан. Несмеянов, Усп. Хим., 17, 401 (1948).
7. Э. Поллард и В. Дэвидсон, Прикладная ядерная физика, ОГИЗ (1947).
8. Г. Смит, Атомная энергия для военных целей, Госжелдориздат (1946).
9. Н. Тарасенков, Е. Положинцева, Ж. О. Х., 1, 71, (1931).
10. Л. Фаркас, Усп. Хим. 4, 22 (1935).
11. Э. Ферми, Э. Амальди, О. Д'Агостино, Б. Понтековро, Ф. Разетти, Э. Сегре, У. Ф. Н., 14, 993 (1934).
12. Г. Франк, У. Ф. Н., 25, 179 (1941).
13. В. Черняев, У. Ф. Н., 21, 466 (1939).
14. M. Allen, S. Ruben, J. Am. Chem. Soc., 64, 948 (1942).
15. L. Alvarez, R. Cornog, Phys. Rev., 56, 613 (1939).
16. L. Alvarez, R. Cornog, Phys. Rev., 57, 248 (1940).
17. H. Anderson, A. Novick, Phys. Rev., 71, 372 (1947).
18. W. Arnold, A. Roberts, Phys. Rev., 70, 766 (1946).
19. W. Arnold, A. Roberts, Phys. Rev., 71, 878 (1947).
20. A. Berger, Zeits. Ges. Naturwissensch., 7, 297 (1941).
21. H. Bethe, Phys. Rev., 47, 633 (1935).
22. J. Black, H. Taylor, Journ. Chem. Phys., 11, 395 (1943).
23. W. Bleakney, A. Gould, Phys. Rev., 45, 281 (1934).
24. F. Bloch, A. Graves, M. Packard, R. Spence, Phys. Rev., 71, 373, 551 (1947).
25. T. Bonner, Phys. Rev., 53, 711 (1938).
26. L. Borst, Phys. Rev., 57, 659 (1940).
27. L. Borst, Phys. Rev., 59, 941 (1941).

28. L. Borst, *Phys. Rev.*, **61**, 106 (1942).
29. J. Bower, *Proc. Cambr. Phil. Soc.*, **34**, 450 (1938).
30. E. Bretscher, A. French, F. Seidl, *Phys. Rev.* **73**, 815 (1948).
31. F. Brown, *Phys. Rev.* **56**, 1107 (1939).
32. S. Brown, *Phys. Rev.* **59**, 954 (1941).
33. D. Budnizkit, I. Kurchatov, G. Latuichev, *Phys. Zeits. Sow.*, **7**, 474 (1935).
34. E. Burhop, *Proc. Cambr. Phil. Soc.*, **32**, 643 (1936).
35. J. Chadwick, M. Goldhaber, *Nature*, **135**, 65 (1935).
36. J. Chadwick, M. Goldhaber, *Proc. Cambr. Phil. Soc.*, **31**, 612 (1935).
37. C. Clifford, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **13**, 631 (1921).
38. M. Colby, R. Little, *Phys. Rev.*, **70**, 437 (1946).
39. R. Cornog, W. Libby, *Phys. Rev.*, **59**, 1046 (1941).
40. E. Crane, *Ind. Eng. Chem. News Ed.*, **13**, 200 (1935).
41. P. Dee, *Nature*, **133**, 564 (1934).
42. H. Dolch, *Zeits. f. Phys.*, **100**, 401 (1936).
43. R. Döpel, *Naturwiss.*, **24**, 237 (1936).
44. R. Döpel, *Ann. Phys.* **28**, 87 (1937).
45. M. Eidinoff, *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 2504 (1947).
46. M. Eidinoff, *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 977, 2507 (1947).
47. E. Feenberg, *Phys. Rev.*, **47**, 850 (1935).
48. H. Feschbach, *Phys. Rev.*, **61**, 544 (1942).
49. S. Flügel, *Zeits. f. Phys.* **108**, 545 (1938).
50. B. Fontana, *J. Am. Chem. Soc.*, **64**, 2503 (1942).
51. H. Fröhlich, Kun Huang, I. Sneddon, *Proc. Roy. Soc.*, **191 A**, 61 (1947).
52. G. Gamow, *Nature*, **144**, 575, 620 (1939).
53. Gilbert Lewis, F. Speddiung, *Phys. Rev.*, **43**, 964 (1933).
54. M. Goldblatt, E. Robinson, R. Spence, *Phys. Rev.* **72**, 973 (1947).
55. M. Goldhaber, *Proc. Cambr. Phil. Soc.*, **30**, 561 (1934).
56. H. Goldsmith, *Phys. Rev.*, **46**, 78 (1934).
57. A. Gould, W. Bleakney, H. Taylor, *Journ. Chem. Phys.*, **2**, 362 (1934).
58. E. Groschuff, *Zeits. Elektrochem.*, **17**, 348 (1911).
59. D. Harman, T. Stewart, S. Ruben, *J. Am. Chem. Soc.*, **64**, 2293, 2294 (1942).
60. G. Harnwell, H. Smyth, S. van Voorhis, J. Kuper, *Phys. Rev.*, **45**, 655 (1934).
61. R. Haxby, J. Allen, J. Williams, *Phys. Rev.*, **55**, 140 (1939).
62. F. Henriques, Ch. Margnetti, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* **18**, 417, 420 (1946).
63. A. Hill, *Journ. Am. Chem. Soc.*, **45**, 1143 (1923).
64. J. Horinch, G. Ogden, M. Polany, *Trans. Far. Soc.*, **30**, 663 (1934).
65. E. Hudspeth, T. Bonner, *Phys. Rev.*, **54**, 308 (1938).
66. D. Hughes, C. Egglar, *Phys. Rev.*, **73**, 809 (1948).

67. E. Hylleraas, *Zeits. f. Phys.*, **107**, 258 (1937).
68. G. Joris, H. Taylor, *J. Chem. Phys.*, **16**, 45 (1948).
69. M. Kamen, *Radioactive Tracers in Biologie*, N. Y. (1947).
70. E. Konopinski, *Phys. Rev.*, **72**, 518 (1947).
71. E. Konopinski, *Phys. Rev.*, **73**, 822 (1948).
72. R. Krishnan, *Nature*, **148**, 407 (1941).
73. D. Kundu, M. Pool, *Phys. Rev.*, **72**, 101 (1947).
74. D. Kundu, M. Pool, *Phys. Rev.*, **73**, 22 (1948).
75. F. Kurie, *Phys. Rev.*, **45**, 904 (1934).
76. W. Latimer, H. Young, *Phys. Rev.*, **44**, 690 (1933).
77. W. Libby, D. Lee, *Phys. Rev.*, **55**, 245 (1939).
78. W. Libby, R. Cornog, *Phys. Rev.*, **60**, 171 (1941).
79. W. Libby, C. Barter, *Journ. Chem. Phys.*, **10**, 184 (1942).
80. W. Libby, *Journ. Chem. Phys.*, **11**, 101 (1943).
81. W. Libby, *Phys. Rev.* **69**, 671 (1946).
82. W. Libby, *Analyt. Chem.*, **19**, 2 (1947).
83. M. Livingston, J. Hoffman, *Phys. Rev.*, **53**, 227 (1938).
84. W. Lozier, P. Smith, W. Bleakney, *Phys. Rev.*, **45**, 655 (1934).
85. W. Luis, L. Alvarez, R. Cornog, *Phys. Rev.*, **58**, 197 (1940).
86. H. Massey, C. Mohr, *Proc. Roy. Soc.*, **152**, 693 (1935).
87. L. Meitner, *Arkiv Mat. Astron. Phys.*, **A 33**, 12 (1945).
88. F. Myers, L. Langer, *Phys. Rev.*, **54**, 90 (1938).
89. R. Myers, *Phys. Rev.*, **54**, 361 (1938).
90. H. Neuert, *Phys. Zeits.*, **39**, 890 (1938).
91. H. Neuert, *Naturwiss.*, **26**, 429 (1938).
92. G. Nielsen, *Phys. Rev.*, **60**, 160 (1941).
93. T. Norris, S. Ruben, M. Allen, *J. Am. Chem. Soc.*, **64**, 3037 (1942).
94. A. Novick, *Phys. Rev.*, **72**, 972 (1947).
95. M. Oliphant, T. Harteck, L. Rutherford, *Nature*, **133**, 413 (1934).
96. M. Oliphant, T. Harteck, L. Rutherford, *Proc. Roy. Soc.*, **A 144**, 692 (1934).
97. M. Oliphant, A. Kempton, L. Rutherford, *Proc. Roy. Soc.*, **A 149**, 406 (1935).
98. R. O'Neal, M. Goldhaber, *Trans. Illin. State Acad. Sci.*, **33**, 187 (1940).
99. R. O'Neal, M. Goldhaber, *Phys. Rev.* **57**, 1086 (1940).
100. R. O'Neal, M. Goldhaber, *Phys. Rev.*, **58**, 574 (1940).
101. R. O'Neal, *Phys. Rev.*, **60**, 359 (1941).
102. N. Pace, L. Kline, H. Schachman, M. Harfenist, *J. Biol. Chem.*, **168**, 459 (1947).
103. G. Perlow, *Phys. Rev.*, **58**, 218 (1940).
104. T. Powell, E. Reid, *Journ. Am. Chem. Soc.*, **67**, 1020 (1945).
105. R. Present, *Phys. Rev.*, **50**, 635 (1936).
106. C. Reinsberg, *Zeits. Phys.*, **108**, 189 (1938).
107. A. Roberts, *Phys. Rev.*, **51**, 810 (1937).
108. C. Rosenbaum, J. Walton, *Journ. Am. Chem. Soc.*, **52**, 3568 (1930).

109. J. Rotblat, *Nature*, **138**, 202 (1936).
110. L. Rumbaugh, R. Roberts, L. Hafstad, *Phys. Rev.*, **54**, 657 (1938).
111. L. Rutherford, *Nature*, **140**, 303 (1937).
112. R. Sachs, J. Schwinger, *Phys. Rev.*, **61**, 732 (1942).
113. R. Sachs, J. Schwinger, *Phys. Rev.*, **70**, 41 (1946).
114. R. Sachs, *Phys. Rev.*, **71**, 457 (1947).
115. R. Sachs, *Phys. Rev.*, **72**, 812 (1947).
116. R. Scherr, L. Smith, W. Bleakney, *Phys. Rev.*, **54**, 388 (1938).
117. L. Schiff, *Phys. Rev.*, **51**, 783 (1937).
118. R. Scott, F. Brickwedde, *Phys. Rev.*, **48**, 483 (1935).
119. R. Scott, F. Brickwedde, H. Urey, M. Wahl, *Journ. Chem. Phys.*, **2**, 454 (1939).
120. P. Selwood, H. Taylor, W. Lozier, W. Bleakney, *Journ. Am. Chem. Soc.*, **57**, 780 (1935).
121. S. Share, *Phys. Rev.*, **53**, 875 (1938).
122. W. Stephens, *Phys. Rev.*, **57**, 938 (1940).
123. T. Steward, D. Harman, *Journ. Am. Chem. Soc.*, **68**, 1185 (1946).
124. E. Strajman, *Rev. Scient. Instr.*, **17**, 232 (1946).
125. H. Taylor, M. Goldhaber, *Nature*, **135**, 341 (1935).
126. H. Taylor, *Proc. Phys. Soc. Lond.*, **47**, 873 (1935).
127. A. Thellung, F. Villars, *Phys. Rev.*, **73**, 924 (1948).
128. L. Thomas, *Phys. Rev.*, **47**, 903 (1935).
129. J. Turkewich, R. Smith, *Nature*, **157**, 874 (1946).
130. M. Tuve, L. Hafstad, O. Dahl, *Phys. Rev.*, **45**, 840 (1934).
131. J. van Allen, A. Ellett, D. Bayley, *Phys. Rev.*, **56**, 381 (1939).
132. F. Villars, *Phys. Rev.*, **72**, 256 (1947).
133. R. Watts, D. Williams, *Phys. Rev.*, **70**, 640 (1946).
134. M. Wiedenbeck, *Phys. Rev.*, **70**, 435 (1946).
135. J. Williams, R. Haxby, W. Shepherd, *Phys. Rev.*, **52**, 1031 (1937).
136. A. Wilson, *Proc. Cambr. Phil. Soc.*, **34**, 365 (1938).
137. D. Wilson, A. Nier, S. Reimann, *Ann. Arbor. Michigan Edwards* (1947).