

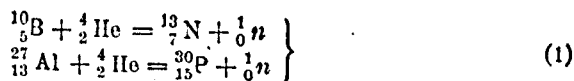
ПРИМЕНЕНИЕ ИСКУССТВЕННЫХ РАДИОАКТИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В КАЧЕСТВЕ ИНДИКАТОРОВ

Н. Е. Брежнева и С. З. Рогинский

ОТКРЫТИЕ ИСКУССТВЕННОЙ РАДИОАКТИВНОСТИ И РАСПРОСТРАНЕНИЕ ИСКУССТВЕННЫХ РАДИОАКТИВНЫХ ИЗОТОПОВ

Начало изучению искусственной радиоактивности было положено замечательным открытием супругов Жоллио¹, обнаруживших при облучении алюминия и бора α -частицами появление позитронного излучения, испускаемого в продолжение десятков минут после прекращения облучения. Более детальное исследование показало, что здесь мы имеем дело с процессом, аналогичным радиоактивному распаду природных радиоактивных веществ, причем носителями активности оказались азот с атомным весом 13 и периодом полураспада $T_{1/2} = 14$ мин. и фосфор с атомным весом 30 и $T_{1/2} = 3$ мин.

Образование этих элементов может быть схематически изображено следующими ядерными реакциями:



а процесс их распада



В уравнениях ядерных реакций индексом, поставленным сверху слева от символа элемента, мы обозначаем массовый номер, индексом слева внизу — порядковый номер; значком $\vee$ над символом элемента — способность к радиоактивному распаду; ${}_0^1\text{n}$ обозначает символ нейтрона.

При этой системе обозначений удобно писать формулы изотопных обменных реакций, так как справа остается место для обозначения числа атомов данного изотопа, входящих в состав молекулы, и для заряда ионов в ионных реакциях¹).

¹) Существование изотопов с равными массовыми номерами и разными периодами полураспада, известное как для природных (${}^{234}_{91}\text{U}$ и ${}^{234}_{91}\text{Ux}_{II}$), так и для искусственных радиоактивных элементов (2 радиоактивных изотопа брома с массовым номером 80, изотопы индия с массовыми номерами 111 и 112, изотопы серебра с массовым номером 106 и т. д.), делает желательным введение дополнительного индекса, характеризующего устойчивость изотопа. В качестве такого индекса можно воспользоваться величиной периода полураспада, помещая его вместо индекса $\vee$ над символом элемента или отдельно внизу.

За радиофосфором и радиоазотом быстро последовало открытие ряда других искусственных радиоактивных элементов.

Круг их сильно расширился после того, как Ферми с сотрудниками² удалось реализовать идею, значительно раньше высказанную Резерфордом³, об огромных перспективах применения предсказанных им нейтронов для осуществления трансмутации элементов⁴.

Образование искусственных радиоактивных изотопов непосредственно под действием жестких α -частиц или под действием нейтронов, возникших при ударе α -частиц, является характерным примером группы методов, более или менее непосредственно основанных на использовании излучений, испускаемых природными радиоактивными атомами. К моменту открытия Кюри — Жолио ученые обладали рядом других более громоздких, но не менее эффективных методов превращения элементов, в которых фактором, вызывающим превращение, являются искусственно ускоренные частицы ${}^1_1\text{H}^+$, т. е. протоны, или ${}^2_1\text{H}^+$, т. е. дейтоны, часто обозначаемые буквой D, а также сверхжесткие рентгеновские лучи, получаемые в высоковольтных аппаратах того или иного типа. Достаточно напомнить циклотроны Лауренса^{5, 6, 7}, импульсные схемы Жолио⁸ и высоковольтные электростатические генераторы⁹. Эти частицы могут быть использованы или непосредственно или для создания мощных нейтронных пучков. Несомненно, что будущее принадлежит именно этому направлению, обещающему предоставить исследователю источники радиоактивности, эквивалентные сотням килограмм и тоннам радия. Однако уже в настоящее время применение этих методов существенно пополнило список искусственных радиоактивных изотопов рядом новых и интересных представителей.

Известные в настоящее время основные типы ядерных превращений, приводящих к образованию искусственных радиоактивных изотопов, могут быть изображены схемой (табл. 1), в которой каждая пара или тройка символов, заключенных в круглые скобки, характеризует определенный тип реакций. При этом символ частицы, вызывающей превращение, пишется перед тире, а символ частицы, вылетающей в результате превращения, — после тире. В табл. 1 применены следующие обозначения: α — альфа-частица, т. е. ионизованный атом гелия, выбрасываемый с большой скоростью из ядра при естественном радиоактивном распаде или искусственно ускоренный, p — протон, т. е. положительно заряженное ядро обычного водорода с массовым номером 1, γ — гамма-квант, т. е. фотон жесткого излучения, d — дейтон, т. е. положительно заряженное ядро тяжелого водорода, n — нейтрон.

ТАБЛИЦА 1

Ядерные реакции, приводящие к получению искусственных радиоактивных изотопов

$(n - p)$	$(n - \alpha)$	$(n - \gamma)$	—	$(n - 2n)$	$(n - 3n)$
$(d - p)$	$(d - \alpha)$	$(p - \gamma)$	$(p - n)$	$(d - 2n)$	—
$(\alpha - p)$	—	—	$(d - n)$	—	—
—	—	—	$(\alpha - n)$	—	—
			$(\gamma - n)$	—	—

Кроме реакций, приведенных в табл. 1, имеются отдельные случаи реакций типа $(d - p, \alpha)$, $(d - n, \alpha)$ и $(\gamma - n, \alpha)$.

В большинстве случаев одной и той же символической схеме соответствуют 2 возможных варианта: электронная и позитронная активности конечного радиоактивного изотопа. Ниже выписаны более полные схемы ядерных реакций для нескольких типов процессов. Во всех случаях должны соблюдаться законы сохранения суммы массовых номе-

ров Σm , суммы порядковых номеров Σi и суммы зарядов Σe , из чего легко получить все частные уравнения:

$${}^m_i Z + {}^1_0 n = {}^{m-1}_{i-1} Z + {}^1_1 H, \quad {}^m_i Z = {}^{m+1}_{i+1} Z + e^-, \quad (3)$$

$${}^m_i Z + h\nu = {}^{m-1}_{i-1} Z + {}^1_0 n, \quad {}^{m-1}_{i-1} Z = {}^{m+1}_{i+1} Z + e^- \text{ и } {}^{m-1}_{i-1} Z = {}^{m-1}_{i-1} Z + e^+ \quad (4)$$

и т. д. Несомненно, число возможных типов генетических реакций пока не исчерпано. Наиболее эффективным способом возбуждения ядерных реакций является облучение вещества нейтронами; при этом выход реакции растет с увеличением порядкового номера облучаемого элемента. Возбуждение реакций протонами, дейтонами и α -частицами менее эффективно. При этом трансмутирующая способность всех видов положительно заряженных частиц быстро падает с увеличением порядкового номера элемента.

С помощью α -частиц до сих пор удалось войти только до Ni в реакциях типа $(\alpha - p)$ и до мышьяка в реакциях $(\alpha - n)$; с помощью протонов — до J при реакциях $(p - n)$ и до Cl в реакциях типа $(p - \gamma)$ ¹¹. По этой причине легкие элементы обследованы в отношении искусственной радиоактивности значительно лучше и полнее, чем тяжелые, и для последних возможны большие пробелы в особенности в тех случаях, когда число соответствующих стабильных изотопов мало.

Однако и для легких элементов ряд методических причин делает пока невозможным обнаружение всех радиоактивных изотопов. Так, изотопы с очень малыми и очень большими постоянными распада при исключительной малости количеств, синтезируемых при современном уровне экспериментальной техники, неизбежно ускользают от наблюдения.

Если для природных радиоактивных изотопов обследованный диапазон периодов полураспада равен примерно $5 \cdot 10^{23}$ (для Th $\sim 1,5 \times 10^{10}$ лет)¹ или $\sim 5 \cdot 10^{17}$ сек., а для ThC $\sim 10^{-11}$ сек.), то для искусственных радиоактивных изотопов, несмотря на их многочисленность, более или менее обследован только интервал $T_{1/2}$ в $3 \cdot 10^9$ (от 0,01 сек. до 1 года).

Это сопоставление позволяет думать, что одно увеличение диапазона уловимых $T_{1/2}$ может в несколько раз увеличить число искусственных радиоактивных изотопов. В частности, если считать все периоды полураспада равновероятными, то одно только повышение регистрируемого диапазона $T_{1/2}$ может увеличить число искусственных радиоактивных изотопов более чем в 3 раза. В сторону малых времен — вплоть до $T_{1/2} = 10^{-3}$ сек. этот интервал, вероятно, удастся расширить в непродолжительном будущем; в сторону больших времен — только очень постепенно по мере повышения мощности доступных источников и отчасти по мере усовершенствования методики. Такой оценке противопоставляется точка зрения, приписывающая определенным величинам $T_{1/2}$ повышенную вероятность. Так, в частности Намнас¹² из сопоставления статистики нахождения радиоактивных элементов с разными $T_{1/2}$ для природных и искусственных форм приходит к выводу о сильном преобладании элементов с $T_{1/2}$, лежащим между 13 мин. и ~ 7 час. Не исключена возможность, что кривая, построенная Намнасом по данным, собранным для 200 известных радиоактивных изотопов, имеет некоторый физический смысл.

Далее, чем меньше процентное содержание устойчивого изотопа, являющегося исходным материалом ядерной реакции, тем ниже опускается

¹) Ввиду того что при уточнении данных почителем активности у калия оказался редкий изотоп ${}^{40}_{19}K$, а не ${}^{41}_{19}K$ (табл. 2), период полураспада для K получается равным всего лишь $1,4 \cdot 10^9$, а не $9,2 \times 10^{11}$ лет.

ТАВЛИЦА 2

Искусственно-радиоактивные элементы

Порядковый номер	Обозначение изотопа	Класс	Испускаемые частицы	Период полураспада	Энергия испускаемой частицы в миллионах электрон-вольт		Энергия испускаемого кванта	Тип реакции получения радиоактивного изотопа
					наблюдаемая (максимальная)	вычисленная теоретически		
1	2	3	4	5	6	7	8	9
2	(He ⁶)	A	e ⁻	(0,7 сек.)	3,7			{ Be - n - α); (Li - n - p) (Li - d - p); (Li - n - γ) (Be - d - p) (Li - α - n) (B - d - p) (B - d - n); (B - p - γ) (C - d - p); (B - α - p); (N - n - p) (B - α - n); (N - n - 2n); (C - d - n); (C - p - γ) (N - d - p); (F - n - α); (O - n - p) (N - d - n); (O - γ - n); (O - n - 2n) (F - n - p)
3	(Li ⁸)	A	e ⁻	(0,88 сек.)	12			
4	Be ¹⁰	A	e ⁻	10 лет	0,3 (?)			
5	B ⁹	A	e ⁺		0,3			
6	(B ¹²)	A	e ⁻	(0,02 сек.)	12	13		
	C ¹¹	A	e ⁺	20,5 мин.	1,15	1,3		
	C ¹⁴	A	e ⁻	3 мес.	0,3			
7	N ¹³	A	e ⁺	11,0 мин.	1,25	1,45		
	(N ¹⁶)	A	e ⁻	(8,4 сек.)	6,0	6,5		
8	(O ⁵)	A	e ⁺	(126 сек.)	1,7	2,0		
	(O ¹⁹)	A	e ⁻	(31 сек.)				
9	(F ¹⁷)	A	e ⁺	(70 сек.)	2,1	2,4		
	F ¹⁸	A	e ⁺	112 мин.				
	(F ²⁰)	A	e ⁻	(12 сек.)	5,0	5,9		
10	(Ne ²³)	A	e ⁻	(93 сек.)				

Продолжение табл. 2

Порядковый номер	Обозначение изотопа	Класс	Испускаемые частицы	Период полураспада	Энергия испускаемой частицы в миллионах электрон-вольт		Энергия испускаемого кванта	Тип реакции получения радиоактивного изотопа
					наблюдаемая (максимальная)	вычисленная теоретически		
1	2	3	4	5	6	7	8	9
11	Na ²²	A	e ⁺	6 мес.	0,4 (?)			(Mg - d - α); (F - α - n); (Na - d - p); (Na - n - γ);
	Na ²⁴	A	e ⁻	14,8 часа	1,7	1,95	0,95 1,93 3,08	(Al - n - α); (Mg - n - p); (Mg - d - α); (Mg - d - p);
12	Mg ²⁷	A	e ⁻	10,2 мин.	2,05		1,3	(Al - n - p); (Mg - n - γ); (Na - α - n);
13	(Al ²⁶)	A	e ⁺	(7,0 сек.)	1,8			(Si - n - p); (Al - d - p);
	(Al ²⁹)		e ⁻	(2,36 мин.)	3,3		2,3	(Mg - α - p); (Al - n - γ); (P - n - α); (Mg - α - p);
	Al ³⁰	B	e ⁻	11,0 мин.	3,3 (?)			(Mg - α - n); (Si - n - 2n)
14	Si ²⁷	A	e ⁺	6,7 мин.	2,0			(Si - d - p); (P - n - p); (Si - n - γ); (Si - n - 3n)
	Si ³¹	A	e ⁻	170 мин.	1,8	2,05		(Al - α - n); (S - d - α); (P - n - 2n); (Si - p - n); (P - d - p); (S - d - α); (P - n - γ); (S - n - p); (S - n - 2n); (Cl - n - p);
	Si ³¹	F	e ⁺	11 мин. 2,5 часа				(P - α - n); (S - d - n); (Cl - n - 2n); (Cl - d - p); (Cl - n - γ); (K - n - α); (K - n - p); (A - d - p); (K - n - p); (A - n - γ)
15	(P ³⁰)	A	e ⁺	(2,5 мин.)	3,6			
	P ³²	A	e ⁻	14,5 дня	1,69	2,15 (?)		
16	S ³¹	A	e ⁺	26 мин.				
	S ³⁵	A	e ⁻	80 дней				
17	Cl ³⁴	A	e ⁺	33 мин.	1,8 (?)			
	Cl ³⁸	B	e ⁻	37 мин.	4,8	1,5; 6,1	2,0; 2,5	
18	(A ³⁹)		e ⁻	(4 мин.)				
	A ⁴¹	A	e ⁻	110 мин.	2,7	1,5	1,97	

Продолжение табл. 2

Порядковый номер	Обозначение изотопа	Класс	Испускаемые частицы	Период полураспада	Энергия испускаемой частицы в миллионах электрон-вольт		Энергия испускаемого кванта	Тип реакции получения радиоактивного изотопа
					наблюдаемая (максимальная)	вычисленная теоретически		
1	2	3	4	5	6	7	8	9
19	K ³⁸	A	e ⁺	7,7 мин.				{ (Cl - α - n); (Ca - d - α); (K - n - 2n)
	K ⁴⁰	A	e ⁻	1,410 ⁹ лет				{ (K - n - γ); (Ca - n - p); (K - d - p); (Sc - n - α)
	K ⁴²	A	e ⁻	12,2 часа	3,5	1,4; 4,4		
	K ⁴³ (K ⁴¹) (Ca ³⁹)	B	e ⁺	18 мин. (1,8 мин.) (4,5 мин.)				
20	Ca ⁴⁵	A	e ⁻	2,4 часа	1,9 (?)		< 0,5	{ (Ca - n - 2n) (Ca - n - γ); (Ca - d - p); (Ti - n - α) (Ca - d - n)
21	Sc ⁴¹	A	e ⁺	53 мин.				{ (K - α - n) (Ca - α - p); (Ca - d - n; (Sc - n - 3n) (Ca - d - n); (K - α - n); (Ca - p - n); (Sc - n - 2n) (Sc - n - γ) (Ti - n - p)
	Sc ⁴²	A	e ⁺	4,1 часа	1,5 (?)			
	Sc ⁴³	A	e ⁺	4,0 часа	0,4 (?)			
	Sc ⁴⁴	A	e ⁺	52 часа				
	Sc ⁴⁵ Sc	A F	e ⁻ (?) e ⁻	85 дней 1,7 часа 28 час.				
22	(Ti ⁵¹)	A	e ⁻	(2,8 мин.)				{ (Ti - n - γ); (Ti - d - p) (Ti - α - p); (Ti - d - n)
23	V ^{49,50}	C		35 мин.				
	V ⁵⁰	—		3,7 часа				
	V ⁵²	A	e ⁻	(3,75 мин.)				{ (Mn - n - α); (V - n - γ); (Cr - n - p) (Ti - d - n) (V - n - ?) (Cr - n - ?) (Fe - d - α) (Cr - p - n); (Cr - d - n)
	V	F	e ⁺	16 дней				
	V	F	e ⁻	1,8 дня				
24	Cr ⁵³	F	e ⁻	1,7 часа				
25	Mn ⁵²	B	e ⁺	5 дней				
	Mn ⁵³	A	e ⁺	40 мин.				

Продолжение табл. 2

Порядковый номер	Обозначение изотопа	Класс	Испускаемые частицы	Период полураспада	Энергия испускаемой частицы в миллионах электрон-вольт		Энергия испускаемого кванта	Тип реакции получения радиоактивного изотопа
					наблюдаемая (максимальная)	вычисленная теоретически		
1	2	3	4	5	6	7	8	9
26	Mn ⁵⁴	B	e^- , $e^+ (?)$	21 мин.			1,65	(Fe - d - α)
	Mn ⁵⁶	A	e^-	2,5 часа	2,8	1,2; 2,9		(Fe - n - p); (Mn - d - p); (Co - n - α); (Mn - n - γ); (Cr - α - p) (Fe - d - α) (Cr - α - n)
	Mn	F	e^+	8,9 мин.				(Mn - p - n)
	Fe ⁵³	B	$e^+ (?)$	91 мин.				(Co - n - p);
	Fe ⁵⁵	A	e^-	40 дней				(Fe - d - p) (Fe - d - n)
	Fe ⁵⁹	A	e^-	40 дней				(Ni - n - p);
	Co ⁵⁵	A	e^+	18,2 часа				(Co - n - γ)
	Co ⁵⁸	B	e^-	11 мин.			2,0	(Co - n - γ); (Co - d - p)
	Co ⁶⁰	B	e^-	1 год	0,15(?)			
	Co	B	e^+ , $e^- (?)$	215 дней				
28	Co	D		1 мес.				(Fe - d - n)
	Ni ⁵⁷	D		2 часа				(Ni - n - 2n) (?)
	Ni ⁵⁹	B	e^+	3 часа				(Ni - n - γ)
	Ni ⁶³	F	e^-	130 дней				(Cu - d - α)
	Ni ⁶⁵	B	e^-	160 мин.				(Zn - n - α); (Cu - n - p)
	Ni	F		6 дней				(Ni - n - ?)
29	Cu ⁶¹	B	e^+	3,4 часа	0,9			(Ni - p - n); (Ni - d - p); (Cu - n - 3n); (Ni - α - n)
	Cu ⁶³	B	e^+	10,5 мин.				(Cu - n - 2n); (Cu - γ - n); (Co - α - n)
	Cu ⁶⁴	A	e^-, e^+	12,8 часа	0,7	$\begin{cases} e^- = 0,83 \\ e^+ = 0,79 \end{cases}$		(Zn - n - p); (Ni - p - n); (Cu - d - p); (Zn - d - α); (Cu - n - γ)
	Cu ⁶⁴	A		12,5 дня				
	Cu ⁶⁶	A	e^-	5 мин.				
30	Zn ⁶³	B	e^+	37 мин.				(Zn - n - 2n); (Ni - α - n); (Zn - γ - n)

Продолжение табл. 2

Порядковый номер	Обозначение изотопа	Класс	Испускаемые частицы	Период полураспада	Энергия испускаемой частицы в миллионах электрон-вольт		Энергия испускаемого кванта	Тип реакции получения радиоактивного изотопа
					наблюдаемая (максимальная)	вычисленная теоретически		
1	2	3	4	5	6	7	8	9
30	Zn ⁶⁵	B	e ⁺ (?)	1 час				(Zn - d - p)
	Zn ⁶⁹	B	e ⁻	100 час.				(Zn - d - p)
31	Ga ⁶⁸	A	e ⁺	245 дней				(Cu - α - n)
	Ga ⁶⁸	A	e ⁺	9,4 часа				(Ga - γ - n);
	Ga ⁶⁸	A	e ⁺	60 мин.				(Cu - α - n);
	Ga ⁷⁰	B	e ⁻	20 мин.				(Ga - n - 2n)
	Ga ⁷²	B	e ⁻	23 часа				(Ga - n - γ);
	Ga	F	e ⁺	1,7 часа				(Ga - γ - n);
32	Ge ⁷¹	D	e ⁻	20 час.				(Zn - p - n)
	Ge ⁷⁵	D	e ⁻	30 мин.				(Ge - n - p);
	Ge	F	e ⁻	1,3 часа				(Ga - n - γ)
33	As ⁷⁴	E	e ⁻	13 дней				(Ga - n - ?)
	As ⁷⁶	A	e ⁻	26 час.	1,5 (?)	1,1; 3,4		(Ge - n - γ)
34	Se	F	e ⁺ (?)	1,3 мин.				(Ge - n - ?)
	Se ⁷⁹	D	e ⁻	113 мин.				(As - n - 2n)
	Se ⁸³	B	e ⁻	56 мин.				(As - n - γ);
				10 - 20 мин.				(As - d - p)
35	Br ⁷⁸	A	e ⁺	6,3 мин.				(As - p - n)
	Br ⁸⁰	A	e ⁻	18 мин.	2,00			(Se - n - 2n)
	Br ⁸⁰	A	e ⁻	4,2 часа	2,05			(Se - d - p);
	Br ⁸²	A	e ⁻	36 час.	0,85			(Se - n - γ)
	Br ⁸³	B	e ⁻ (?)	2,5 часа				(As - α - n);

Порядковый номер	Обозначение изотопа	Класс	Испускаемые частицы	Период полураспада	Энергия испускаемой частицы в миллионах электрон-вольт		Энергия испускаемого кванта	Тип реакции получения радиоактивного изотопа
					наблюдаемая (максимальная)	вычисленная теоретически		
1	2	3	4	5	6	7	8	9
37	Rb ⁸⁴	E	e ⁻	22 часа				(Rb — n — 2n)
	Rb ⁸⁶	B	e ⁻	11 мин.				(Rb — n — γ); (Y — n — α)
38	Rb ⁸⁷	A	e ⁻	10 ¹⁰ —10 ¹¹ лет				(Sr — n — 2n)
	Sr ⁸⁵	B	e ⁺	3 часа				(Y — n — γ)
39	Sr ⁸⁹	A	e ⁻	18 мин.				(Y — n — ?)
	Y ⁹⁰	A	e ⁻	70 час.				(Y — n — ?)
40	Y	F	e ⁻	{ 1,2 часа 6,5 часа				(Y — n — ?)
	Y	F	e ⁻	11 мин.				(Zr — n — γ)
41	Zr ^{93,95}	D	e ⁻	40 час.				(Zr — n — ?)
	Zr	F	e ⁻	{ 10 мин. 5 час.				(Nb — n — ?)
42	Nb	F	e ⁻	7,3 мин.				(Mo — γ — n); (Mo — n — 2n)
	Mo ⁹¹	D	e ⁻	3,8 дня				(Mo — n — γ)
43	Mo ⁹³	B	e ⁺	17 мин.				(Mo — n — ?)
	Mo ⁹⁹⁺	D	e ⁻ (?)	25 мин.				(Mo — n — γ)
44	Mo	F	e ⁻	36 час.				(Mo — n — ?)
	Ma	F	e ⁻	5 дней				(Ru — d — α)
45	Ma	F	e ⁺ (?)	{ 4 часа 46 дней				(Mo — p — n)
	Ru ^{97,103}	F	e ⁻ (?)	{ 0,5 мин. 31 мин. 11 час. (39 час.) 75 час. (11 дней)				(Ru — n — γ); (Ru — d — p)
46	(Ru ¹⁰⁵)		e ⁻	{ 40 сек. → 100 сек.)				(Ru — n — γ)
	Ru		e ⁻	{ 24 мин. 3,6 часа				(Ru — n — ?)
47	(Rh ¹⁰²)	B	e ⁻	(3,9 мин.)	2,5	2,8		(Rh — n — γ)
	(Rh ¹⁰⁴)	B	e ⁻	(44 сек.)				(Rh — n — γ)
48	(Rh ¹⁰⁵)	F	e ⁻	(100 сек.)				(Ru — n — γ — β)
	Rh		e ⁻	1,1 часа				
49	Pd ^{107,109}	D	e ⁻ (?)	{ 3 мин. 15 мин. 12 час. 60 час.				(Pd — n — γ); (Pd — d — p)

Порядковый номер	Обозначение изотопа	Класс	Испускаемые частицы	Период полураспада	Энергия испускаемой частицы в миллионах электрон-вольт		Энергия испускаемого кванта	Тип реакции получения радиоактивного изотопа
					наблюдаемая (максимальная)	вычисленная теоретически		
1	2	3	4	5	6	7	8	9
47	Ag ¹⁰⁶	B	e ⁻	8,2 дня				(Pd — d — n);
	Ag ¹⁰⁶	A	e ⁺	25,5 мин.				(Ag — n — 2n)
	(Ag ¹⁰⁸)	A	e ⁻	(2,3 мин.)	2,8 (?)			(Ag — γ — n);
	(Ag ¹¹⁰)	A	e ⁻	(22 сек.)	2,6	2,8		(Ag — n — 2n)
48	Ag ¹¹²			13 дней				(Ag — n — γ);
	Ag ¹¹²			3,2 часа				(Ag — γ — n)
	Cd ¹¹⁰	E	e ⁺	33 мин.				(Ag — n — γ);
	Cd ¹¹⁵	B	e ⁻	4,3 часа				(Ag — γ — n)
40	Cd ¹¹⁷	B	e ⁻	58 час.				(Ag — n — γ)
	In ¹¹¹	D	e ⁻	2 мес.				(Cd — n — 2n)
	In ¹¹¹		e ⁺	20 мин.				(Cd — d — p);
	(In ¹¹²)	B		(72 сек.)				(Cd — n — γ)
50	In ¹¹²		e ⁻	4,1 часа				(Cd — d — p);
	In ¹¹⁴	C	e ⁻	50 дней				(Cd — n — γ)
	In ¹¹⁶	C	e ⁻	{ 54 мин. 13 сек.	1,1 3,0	1,3 3,2	1,39	(In — n — γ);
	In ¹¹⁷	A	e ⁻	2,3 часа	1,0			(In — n — 2n);
50	Sn ¹¹³	B	e ⁺ (?)	14 мин.				(Cd — p — n);
	Sn ¹²¹	A	e ⁻	28 час.				(Sn — n — p);
	Sn ¹²³		e ⁻					(Sn — n — γ);
	Sn ¹²⁵	D	e ⁻	8 мин.				(Sn — d — p)
				(13 сек.)				(Sb — d — α)
	(Sn)			{ 54 мин. 4,1 часа 50 дней				(Sn — d — p)

Продолжение табл. 2

Порядковый номер	Обозначение изотопа	Класс	Испускаемые частицы	Период полураспада	Энергия испускаемой частицы в миллионах электрон вольт		Энергия испускаемого кванта	Тип реакции получения радиоактивного изотопа		
					наблюдаемая (максимальная)	вычисленная теоретически				
1	2	3	4	5	6	7	8	9		
51	Sn Sn Sb ¹²⁰	A	e ⁺	{ (72 сек.) 2,3 часа 13 мин.	2,10			{ (Sn - d - n); (Sb - γ - n); (Sb - n - 2n) (Sb - n - γ); (Sb - d - p) (Sb - n - γ); (Sb - d - p)		
	Sb ¹²²		e ⁻	2,5 дня						
	Sb ¹²⁴		e ⁻	60 дней						
52	Sb Te ^{127,129}		e ⁻	112 дней						
			e ⁻	60 мин.					(Te - n - γ); (Te - γ - n) (Te - n - ?) (J - n - γ) (Ba - n - α) (Cs - n - γ) (Ba - n - γ) (Ba - d - p); (La - n - 2n) (La - n - γ) (La - d - p) (Ce - n - ?); (Ce - d - p); (Nd - n - α) (Ce - n - ?) (Pr - n - 2n) (Pr - n - γ); (Nd - n - p) (Nd - n - γ) (Nd - n - γ); (Nd - n - γ) (Nd - n - 2n) (Nd - n - γ); (Nd - n - 2n) (Nd - n - γ) (Il - n - γ) (Sm - n - γ) (Sm - n - γ); (Sm - n - 2n) (Sm - n - γ); (Sm - n - 2n)	
53	To J ¹²³	F	e ⁻	30 дней						
54	(X)	A	e ⁻ (?)	25 мин.						
55	Cs ¹³⁴	A	e ⁻	(3 мин.)						
56	Ba ¹³⁰	A	e ⁻	1,5 часа						
57	Ba ¹³⁰	A	e ⁻	85,6 мин.						
	La ¹³⁸ La ¹⁴⁰	E A	e ⁻	2,2 часа 31 час						
58	(Ce ¹³⁰) Ce	B F	e ⁺ e ⁻ (?)	(2,1 мин.) 2,4 часа						
	Ce (Pr ¹⁴⁰) Pr ¹⁴²	F E D	e ⁻ e ⁺ e ⁻	40 мин. (3 мин.) 19 час.						
60	Nd Nd ¹⁴⁷	D	e ⁻	1 час 84 часа						
	Nd ¹⁴⁹			e ⁻		2 часа				
	Nd ¹⁵¹ Il ¹⁴⁴			e ⁻ e ⁻		21 мин. 12,5 часа				
61	Sm Sm ¹⁵¹	D	e ⁻	{ 40 мин. 2 дня						
	Sm ¹⁵³			e ⁻		21 мин. 46 час.				

Порядковый номер	Обозначение изотопа	Класс	Испускаемые частицы	Период полураспада	Энергия испускаемой частицы в миллионах электрон-вольт		Энергия испускаемого кванта	Тип реакции получения радиоактивного изотопа
					наблюдаемая (накислая)	вычисленная теоретически		
1	2	3	4	5	6	7	8	9
63	Eu Eu ¹⁵⁰	D	e ⁻ e ⁺	9,2 часа 27 час.	2,6 (?)			(Eu - n - γ) (Eu - n - 2n); (Eu - n - 2n) (Gd - n - γ)
64	Gd Gd Gd ¹⁵⁹	D F	e ⁻ e ⁻	8 час. 19 час. { (3,5 мин.) 17 час.				(Gd - n - γ); (Cd - n - 2n)
65	(Tb ¹⁵⁹) Tb ¹⁶⁰	A	e ⁺ e ⁻	(3,6 мин.) 3,9 часа				(Tb - n - γ) (Dy - n - 2n)
66	(Dy ¹⁵⁹) Dy ¹⁶⁵	A A	e ⁻ e ⁻	(2,2 мин.) 2,5 часа	1,2	1,4		(Dy - n - γ)
67	Ho ¹⁶⁴ Ho ¹⁶⁶	A A	e ⁻ e ⁻	47 мин. 35 час.				(Ho - n - γ)
68	Er (Er ¹⁶⁵) Er ¹⁶⁹	D A A	e ⁻ e ⁺ e ⁻	{ 5,8 мин. 12 час. (1,1 мин.) 12 час.				(Er - n - γ) (Er - n - 2n) (Er - n - γ); (Er - n - 2n) (Er - n - γ)
69	Er ¹⁷¹	A	e ⁻	5,1 часа				(Tu - n - γ)
70	Tu ¹⁷⁰ Yb Yb ¹⁷⁵	A D A	e ⁻ e ⁻ e ⁻	8 мес. 3,5 часа 21 час, 41 час				(Yb - n - γ) (Yb - n - γ); (Yb - n - 2n) (Cr - n - γ)
71	Cr ¹⁷⁶	D	e ⁻	3,6 часа 6 дней				(Hf - n - γ)
72	Hf ¹⁸¹	A	e ⁻					(Ta - γ - n)
73	Ta ¹⁸³ Ta ¹⁸² Ta	A A F	e ⁺ (?) e ⁻ e ⁻	15 мин. 97 дней 8,9 часа				(Ta - n - ?)
74	W ^{185,187}	D	e ⁻	23 часа				(W - n - γ)
75	Re ^{186,188}	D	e ⁻	{ 20 час. 85 час.				(Re - n - γ)
76	Os ^{191,193}	D	e ⁻	40 час.				(Os - n - ?)
77	Ir Ir	C C	e ⁻ e ⁻	28 мин. { 3 дня 19 час. (?) 2 мес.	1,1 2,2 (?)		0,4	(Ir - n - γ); (Pt - d - n) { (Ir - n - γ); (Au - d - p, α) (Pt - n - p)

Продолжение табл. 2

Порядковый номер	Обозначение изотопа	Класс	Испускаемые частицы	Период полураспада	Энергия испускаемой частицы в миллионах электрон-вольт		Энергия испускаемого кванта	Тип реакции получения радиоактивного изотопа
					наблюдаемая (максимальная)	вычисленная теоретически		
1	2	3	4	5	6	7	8	9
78	Ir Pt ¹⁹³	B	e ⁻ e ⁺	8,5 часа 49 мин.	1,15			(Pt-d-n, α) (Pt-d-p); (Pt-n-γ) (Pt-d-p) (Pt-n-γ) (Au-n-2n) (Au-n-γ); (Au-d-p) (Hg-n-2n) (Hg-n-γ)
	Pt ¹⁹⁷	B	e ⁻	14,5 часа				
	Pt	F	e ⁻	1,8 часа				
79	Au ¹⁹⁶	E	e ⁻	17 мин.				
	Au ¹⁹⁸	A	e ⁻	2,7 дня				
80	Hg ¹⁹⁷	E	e ⁻	45 мин.				
	Hg ²⁰⁵	C	e ⁻	40 час.				
81	Tl ^{204, 206}	C	e ⁻	{ 4 мин. 1,3 часа				(Tl-n-γ)
82	Pb ²⁰⁹	D	e ⁻	8,6 дня				(Pb-d-p)
	Pb	F	e ⁻	{ 5 мин. 1,5 часа				(Pb-n-γ)
83	Bi ²¹⁰	A	e ⁻	5 дней				(Bi-d-p)
88	(Ra ²²⁹)	D	e ⁻	(1 мин.)				(Th-n-α)
89	Ac ²²⁹		e ⁻	{ 15 мин. 3,5 часа				(Ra ²²⁹ → β)
90	Th ²³²	D	e ⁻	25 мин.				(Th-n-γ)
	Th ²³⁵	E	e ⁻	(4 мин.)				(U-n-α)
	Th	F	e ⁻	{ 5 мин. 1,4 часа				(Th-n-γ)
91	(Pa ²³⁵)	E	e ⁻	очень короткий				(Th ²³⁵ → β)
	(Pa ²³³)	D	e ⁻	(2 мин.)				(Th ²³⁵ → β)
92	U ²³⁹	E	e ⁻	(15 сек.)				(U-n-γ)
	U ²³⁷	E	e ⁻	(40 сек.)				(U-n-2n)
	U ²³⁶	D	e ⁻	24 мин.				(U-n-γ)
	U	F	e ⁻	4 часа.				(U-n-γ)
	U			13 час.				
93	93 ^{237, 239}	D	e ⁻	{ (2,2 мин.) 16 мин.				(U → β)
94	94 ^{237, 239}	E	e ⁻	{ 59 мин. 6-12 час.				№ 93 → β № 93 → β

Примечание. Символы природно-радиоактивных изотопов набраны жирным шрифтом. Большая часть данных, по естественным в этой таблице, заимствована из обзора Ливингстона и Бете "о дополнении основных результатов, полученных до 1/V-88 г. в единичных случаях использованы и более поздние данные.

Согласно подразделению Ливингстона и Бете буквы, стоящие в графе „класс“, означают:

- A — определенный изотоп,
- B — возможный изотоп,
- C — один из нескольких изотопов,
- D — определенный элемент,
- E — возможный элемент,
- F — недостаточно определенный изотоп.

граница констатируемых $T_{1/2}$, и для изотопов, присутствующих в количестве нескольких процентов или десятых долей процента, предел опускается соответственно до нескольких дней или нескольких часов. Между тем, в таблицах устойчивых изотопов мы имеем множество изотопов, которые содержатся в количествах, меньших 1%, и поэтому имеются все основания думать, что могут существовать устойчивые изотопы, еще менее распространенные и пока попросту ускользающие от наблюдения. Достаточно указать на замечательные результаты, полученные в 1936 и 1937 гг. с масспектрографами повышенной разрешающей способности. При современном уровне масспектрографии, при наличии большого числа изотопов с примыкающими массовыми номерами изотопная примесь может быть обнаружена при содержании не менее 10^{-5} для легких элементов и не менее 10^{-4} для тяжелых.

Таким образом список искусственных радиоактивных изотопов, приближающийся к 200, пока поневоле весьма не полон, и при этом пробелы должны быть особенно значительными в области тяжелых элементов. Несмотря на это, уже сейчас интересно сопоставить наши сведения по изотопному составу элементов.

В табл. 2 приведены данные об известных в настоящее время искусственных радиоактивных изотопах и об ядерных реакциях их получения.

В большинстве случаев характер испускаемых при распаде частиц определен. Чаще всего — это отрицательные электроны. Реже констатировались положительные электроны и γ -кванты, хотя последние, вероятно, появляются весьма часто. Пока неизвестны случаи испускания тяжелых частиц ${}^4_2\text{He}^+$; ${}^1_1\text{H}^+$; 0_0n и т. д. при распаде искусственных радиоактивных элементов.

Из табл. 2 ясно, что за единичными исключениями для всех элементов уже сейчас известны радиоактивные изотопы, и радиоактивность из редкого явления, присущего единичным тяжелым элементам, за последние 3 года превратилась в одно из распространеннейших явлений в периодической системе. В табл. 2 радиоактивные изотопы с $T_{1/2}$ меньше 5 мин., взятые в скобки, как представляющие малый интерес для химического исследования ввиду трудности их использования в качестве индикаторов при столь малых периодах полураспада.

Открытие искусственных радиоактивных изотопов существенным образом изменяет наши сведения об изотопном составе элементов.

Если ограничиться только устойчивыми изотопами, открытыми масспектрографически, то в числе и последовательности массовых номеров определенного элемента трудно установить общие закономерности. С оговорками приходится говорить даже о тенденции к увеличению числа изотопов с повышением атомного порядкового номера. Бесспорна только относительная бедность стабильными изотопами элементов нечетного порядкового номера. Далее, бросается в глаза большой процент простых элементов, т. е. элементов, для которых оптически и масспектрографически обнаруживается лишь один изотоп, как это можно видеть в таблице, составленной Отто Ганом, которую мы не помещаем здесь за недостатком места¹.

Интересные результаты получаются при объединении природных и искусственно-радиоактивных изотопов в общую таблицу (табл. 3). Как легко видеть, для наиболее изученных легких элементов такое наложение таблицы Отто Гана и табл. 2 приводит к значительному упрощению картины:

1. Совершенно исчезают простые элементы от водорода и до урана. Каждому порядковому номеру соответствует плеяда изотопов.

2. Для легких элементов почти исчезают пробелы в массовых номерах. Имеются все основания думать, что каждая плеяда состоит из полной последовательности массовых номеров.

¹) См. Успехи химии VI в. 10 (1937); Ber. d. D. Ch. Ges. V, 71 (1938).

ТАБЛИЦА 3
Наблюдаемые изотопы элементов

Порядк. номер	Символ элемента	Массовый номер	Общее число изотопов
1	2	3	4
0	n	1	1
1	H (D, T)	1, 2, 3	3
2	He	3, 4, —, 6	3
3	Li	6, 7, 8	3
4	Be	8, 9, 10	3
5	B	9, 10, 11, 12	4
6	C	11, 12, 13, 14	4
7	N	13, 14, 15, 16	4
8	O	15, 16, 17, 18, 19	5
9	F	17, 18, 19, 20	4
10	Ne	21, 21, 22, 23	4
11	Na	22, 23, 24	3
12	Mg	24, 25, 26, 27	4
13	Al	26, 27, 28, 29	4
14	Si	27, 28, 29, 30, 31, 31	6
15	P	30, 31, 32	3
16	S	31, 32, 33, 34, 35, 36	6
17	Cl	34, 35, —, 37, 38	4
18	A	36, —, 38, 39, 40, 41	5
19	K	38, 39, 41, 41, 42, 43, 44	7
20	Ca	39, 40, —, 42, 43, 44, 45, 46, —, 48	8
21	Sc	41, 42, 43, 44, 45, 46	6
22	Ti	46, 47, 48, 49, 50, 51	6
23	V	49, 50, 50, 51, 52	5
24	Cr	50, —, 52, 53, 54, 55	5
25	Mn	52, 53, 54, 55, 56	5
26	Fe	53, 54, 55, 56, 57, 58, 59	7
27	Co	55, —, 57, 58, 59, 60	5
28	Ni	57, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 65	9
29	Cu	61, 62, 63, 64, 64, 65, 66	7
30	Zn	63, 64, 65, 66, 67, 68, 69, 70	8
31	Ga	66, —, 68, 69, 70, 71, 72	6
32	Ge	70, 71, 72, 73, 74, 75, 76	7

Продолжение табл. 3

Порядк. номер	Символ элемента	Массовый номер	Общее число изотопов
1	2	3	4
33	As	74, 75, 76	3
34	Se	74, —, 76, 77, 78, 79, 80, —, 82, 83	8
35	Br	78, 79, 80 (80), 81, 82, 83	7
36	Kr	78, —, 80, —, 82, 83, 84, —, 86,	6
37	Rb	84, 85, 86, 87	4
38	Sr	84, 85, 86, 87, 88, 89	6
39	Y	89, 90	2
40	Zr	90, 91, 92, 93, 94, 95, 96	7
41	Nb	93	1
42	Mo	91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98, 99, 100, —, 102	11
43	Ma		
44	Ru	96, 97, 98, 99, 100, 101, 102, 103, 104, 105	10
45	Rh	101, 102, 103, 104, 105	5
46	Pd	102, —, 104, 105, 106, 107, 108, 109, 110	7
47	Ag	106, 108, 107, 108, 108, 109, 110, — 112, 112	9
48	Cd	106, —, 108, 109, 110, 111, 112, 113, 114, 115, 116, 117, 118	12
49	In	111, 111, 112, 112, 113, 114, 115, 116, 117	9
50	Sn	112, 113, 114, —, 116, 117, 118, 119, 120, 121, 122, 123, 124, 125	13
51	Sb	110, 121, 122, 123, 124	5
52	Te	120, —, 122, 123, 124, 125, 126, 127, 128, 129, 130	10
53	I	127, 128	2
54	Xe	124, —, 126, —, 128, 129, 130, 131, 132, —, 134, —, 136	9
55	Cs	133, 134	2
56	Ba	130, —, 132, —, 134, 135, 136, 137, 138, 139	8
57	La	138, 139, 140	3
58	Ce	136, —, 138, 139, 140, —, 142	5
59	Pr	140, 141, 142	3
60	Nd	142, 143, 144, 145, 146, 147, 148, 149, 150, 151	10
61	Pl	144	1
62	Sm	144, —, —, 147, 148, 149, 150, 151, 152, 153, 154	9

Продолжение табл. 3

Порядк. номер	Символ элемента	Массовый номер	Общее число изотопов
1	2	3	4
63	Eu	150, 151, 152, 153	4
64	Gd	155, 156, 157, 158, 159, 160	6
65	Tb	158, 159, 160	3
66	Dy	159, —, 161, 162, 163, 164, 165,	6
97	Ho	164, 165, 166	3
68	Er	165, 166, 167, 168, 169, 170, 171	7
69	Tm	169, 170	2
70	Yb	171, 172, 173, 174, 175, 176	6
71	Cp	175, 176, 177	3
72	Hf	176, 177, 178, 179, 180, 181	6
73	Ta	180, 181, 182	3
74	W	180, —, 182, 183, 184, 185, 186, 187	7
75	Re	185, 186, 187, 188	4
76	Os	184, —, 186, 187, 189, 189, 190, 191, 192, 193	9
77	Jr	191, —, 193	2
78	Pt	192, 193, 194, 195, 196, 197, 198	7
79	Au	196, 197, 198	3
80	Hg	196, 197, 198, 199, 200, 201, 202, —, 204, 205	9
81	Tl	203, 201, 205, 206, 207, 208, —, 210	7
82	Pb	204, —, 206, 207, 208, 209, 210, 211, 212, —, 214	9
83	Bi	209, 210, 211, 212, —, 214	5
84	Po	210, 211, 212, —, 214, 215, 216, —, 218	7
85			
86	Rn	219, 220, 222	3
87			
88	Ra	223, 224, —, 226, —, 228	5
89	Ac	227, 228, 229	3
90	Th	227, 228, —, 230, 231, 232, 233, 234, 235	8
91	Pa	231, —, 233, 234, 235	4
92	U	234, 235, 236, 237, 238, 239	6
93	TrU ₁	237, —, 239	2
94	TrU ₂	237, —, 239	2

Примечание. Массовые номера природных радиоактивных изотопов набраны жирным шрифтом.

Искусственно-радиоактивные изотопы отмечены знаком сверху.

3. Сильно сглаживаются колебания числа изотопов в плеяде. Так, в ряду от водорода до азота почти неизменно выдерживается 3, от N до Si — число 4, от Si до Rb часто встречается 6 изотопов и т. д.

4. Совершенно общим делается явление соседних элементов включают изобарные элементы. Явление изобарии предполагает существование своеобразной ядерной изомерии, при которой при равных массовых номерах заряд ядра, а следовательно, также порядковый номер и число электронов оболочек отличаются на единицу, т. е. один протон заменен нейтроном; в отдельных случаях такой замене подвергаются два протона.

Появление изобарии неизбежно, поскольку даже для наиболее легких элементов число изотопов в плеяде больше среднего интервала между атомными весами. Для тяжелых элементов число изобаров в соседних плеядах может доходить до 5, и при этом картина получается не столь однородной, но это вполне понятно, если учесть, что для элементов с порядковым номером выше определенного значения до сих пор не удавалось наблюдать трансмутации под действием α -частиц и протонов; поэтому здесь неизбежны огромные пробелы особенно для элементов нечетных порядковых номеров.

5. Кроме этого типа ядерной изомерии, существует и второй тип, обладающий формально большим сходством с молекулярной изомерией. Этот тип появляется в тех случаях, когда два изотопы имеют разные периоды полураспада при одинаковых порядковых и массовых номерах.

Ядерная изомерия у изотопов с равными массовыми и порядковыми номерами оказалась широко распространенным явлением (например, $^{100}_{23}\text{V}$; $^{104}_{20}\text{Cu}$; $^{106}_{35}\text{Br}$; $^{108}_{47}\text{Ag}$; $^{108}_{48}\text{Ag}$ и $^{112}_{48}\text{Ag}$; $^{111}_{49}\text{In}$ и $^{112}_{49}\text{In}$).

Данные сводной табл. 3 указывают на некое единство строения ядра с медленню и однозначно растущим числом изотопов. Беглый анализ говорит против существования здесь простых закономерностей. Так например, для брома устойчивые и радиоактивные изотопы чередуются. Возможно, что картина окажется более простой после расширения наших сведений об изомерии 2-го рода¹⁾.

ИСКУССТВЕННЫЕ РАДИОАКТИВНЫЕ ИЗОТОПЫ КАК ХИМИЧЕСКИЕ ИНДИКАТОРЫ

Уже около 20 лет для решения тонких вопросов химической теории применяются в качестве своеобразных индикаторов атомы природных радиоактивных элементов. Пионерами этого направления являются Хевеши и Панетт¹³, к которым последовательно присоединялись Ган¹⁴, Спинни¹⁵, Файне¹⁶, Эрцбахер¹⁷, Риль¹⁸, Тамман¹⁹, Хлоппи²⁰, Имре²¹, Никитин²² и ряд других авторов²³ (см. также монографии Паниета²⁴, Гана²⁵ и Ратнера²⁶).

Несмотря на отдельные успехи, значение этих работ в химии было весьма ограниченным в силу ряда объективных обстоятельств. Из них подчеркнем ограниченность ассортимента элементов, для которых имеются природные радиоактивные изотопы с удобными для химических целей постоянными распада, и полное отсутствие среди них легких элементов и металлоидов.

Положение несколько улучшилось после открытия тяжелого водорода и разработки методов его концентрирования и идентификации. Уже очень скоро тяжелая вода сделалась ходовым веществом в лабораторной

¹⁾ Термины «изомерия 1-го рода» и «изомерия 2-го рода» мало употребительны. Изотопы с равными массовыми, но различными порядковыми номерами называют изобарами, а изотопы с равными массовыми и порядковыми номерами, но различными периодами полураспада — изомерами. (Прим. ред.)

практике и незаменимым материалом для изучения строения и механизма превращения гидридов. Блестящие работы Герца и его последователей²⁷ по интенсификации диффузионного разделения изотопов, испытывавшегося еще в свое время Хевеши, дали возможность получать малые количества высококонцентрированных индивидуальных изотопов для ряда легких элементов, в том числе для кислорода и азота.

Юрей и его школа²⁸ достигли весьма обнадеживающих результатов, концентрируя тяжелые изотопы, правда, с умеренным коэффициентом обогащения, но зато в больших абсолютных количествах. Благодаря этим двум методам в недалеком будущем изотопные индикаторы и изотопные изомеры элементов первого ряда станут доступными для исследовательских лабораторий. Однако каждый дальнейший шаг в этом направлении наталкивается на возрастающие затруднения, связанные с быстрым уменьшением различий молекулярно-кинетических констант изотопов при увеличении порядкового номера и с возрастанием трудности идентификации. Поэтому естественно возникает мысль об использовании в качестве индикаторов искусственно-радиоактивных изотопов.

В настоящее время искусственно-радиоактивные изотопы с удобными для работы $T_{1/2}$ известны для большинства элементов, причем для таких важнейших для химии металлоидов, как фосфор, галонды, мышьяк, сера, углерод, азот, для важнейших металлов — Na, Mg, Mn, V, Fe, Au, Ag, Z, K, Ni — и ряда других. Их периоды полураспада делают возможным применение обычных для химика приемов и темпов работы. Это вместе с простотой получения и метрики создаст предпосылки для превращения методики «меченных» атомов в один из наиболее общих приемов химической работы и открывает широкие перспективы к познанию механизма химических превращений, к установлению строения соединений и к разрешению разнообразных прикладных вопросов.

Неудивительно поэтому, что, несмотря на повзуну открытия, за 4 года, протекавшие с открытия первого искусственного радиоактивного элемента, и 3,5 года с опубликования первых работ Ферми по получению искусственных радиоактивных изотопов нейтронным облучением, можно насчитать свыше двух десятков публикаций, посвященных химическим применениям искусственных радиоактивных изотопов.

Первым по времени публикации является небольшое письмо в редакцию J. Amer. Chem. Soc., опубликованное Гроссом и Аркусом²⁹ в марте 1935 г. В этом письме описан один сомнительный, методически весьма несовершенный и неправильно истолкованный опыт с подсистым калием и в весьма неопределенных выражениях запатентовано применение искусственных радиоактивных элементов ко всем случаям жизни.

Несерьезный и сугубо патентный стиль публикации явился, повидимому, причиной того, что эта заметка, опубликованная в одном из наиболее читаемых журналов, позже, как правило, не цитируется. Развитие и обещанной подробной публикации за 3 с половиной года не последовало.

Почти в то же время (начало апреля) на конференции в Карповском институте, одним из авторов данного обзора выступала первая работа лабораторий каталитиза Института химической физики, выполненная совместно с Гомштейном³⁰. Эта работа, содержавшая ряд новых приемов обогащения радиоактивных галондов и первые реальные данные по скорости обмена неорганических и органических бромидов, вышла из печати осенью 1935 г. Примерно в то же время вышла публикация Юлиусбургера, Топли и Вайсса³¹ и заметка Хевеши и Хилица³² (о метаболизме фосфора при питании мышей). В следующем году появились немецкие работы Эрбахера и Филиппа³³ и американские Линда, Гюллета и Шифлета³⁴, а также дальнейшие публикации авторов данного обзора по кинетике изотопного обмена галондов и методике введения радиоактивных галондов в органическую молекулу.

Существенно новые моменты в методику и содержание внесли Бух-

Андерсен³⁵ (конец 1936 г.) и Ольсон с сотрудниками³⁶ (конец 1936 г. и начало 1937 г.).

В 1937 г. появились дальнейшие публикации авторов обзора³⁷ и первые работы³⁸ по изучению самодиффузии и, наконец, в 1938 г. — работы школы Ингольда в Англии.

МЕТОДИКА РАБОТЫ

а) Измерение активности

Каждая новая научная область связана с некоторой суммой новых методов и приемов, знание которых необходимо для правильного понимания возможностей и направления исследования.

Особенности методики работ с искусственными радиоактивными изотопами определяются двумя основными моментами: ничтожными выходами большинства ядерных реакций и электронным излучением³⁹ искусственных радиоактивных изотопов.

Сочетание этих двух моментов предъявляет рекордные требования к первичным индикаторам, делая пригодными в качестве таковых (при настоящем уровне ядерной химии) только вильсоновские камеры и разрядные счетчики гейгер-мюллеровского типа. Из этих двух вариантов проще и распространеннее второй.

Как известно, счетчик Гейгера—Мюллера⁴⁰ представляет собой камеру с двумя электродами сильно отличной кривизны, находящимися под высоким напряжением — близким к пробойному напряжению газа, заполняющего камеру при данных условиях. Прохождение заряженной частицы или ионизирующего фотона создает начальный центр пробойной лавины, и, таким образом, единичная частица создает начальный центр пробойной лавины, 10^{-5} А. Иными словами, эта камера является своеобразным усилителем с огромным коэффициентом усиления.

Общий вид счетчика с усилителем изображен на рис. 1; электрическая схема — на рис. 2.

Обычно для нормальной работы счетчика Гейгера—Мюллера к его электродам должна быть приложена разность потенциалов порядка 1000—2000 в. Число единичных разрядов камеры при заданном внешнем источнике ионизирующих частиц зависит от напряжения, причем на кривой $n = f(V)$, где n — число единичных разрядов и V — приложенная разность потенциалов, имеются два участка с резкой зависимостью n от V , отделенные почти горизонтальной площадкой (рис. 3). Ширина горизонтального участка зависит от типа камеры, химического состава и давления газа, заполняющего камеру, и ряда других факторов. Сходный характер имеет кривая зависимости числа разрядов n в камере от давления газа P при заданном напряжении (рис. 4).

Для нормальной работы счетчика напряжение, приложенное к электродам, и давление газа должны соответствовать горизонтальному участку кривых рис. 3 и 4 и не выходить за его пределы во все время

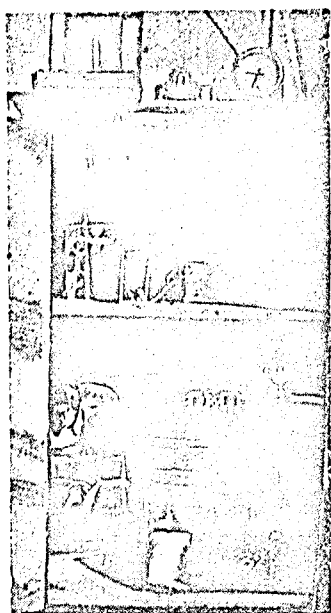


Рис. 1.

измерений. Поэтому электрическая схема должна предусматривать стабилизацию и регулировку напряжения и давления.

В нижней части схемы (рис. 2) изображен применявшийся нами стабилизатор напряжения. S — повышающий трансформатор, K — кено-

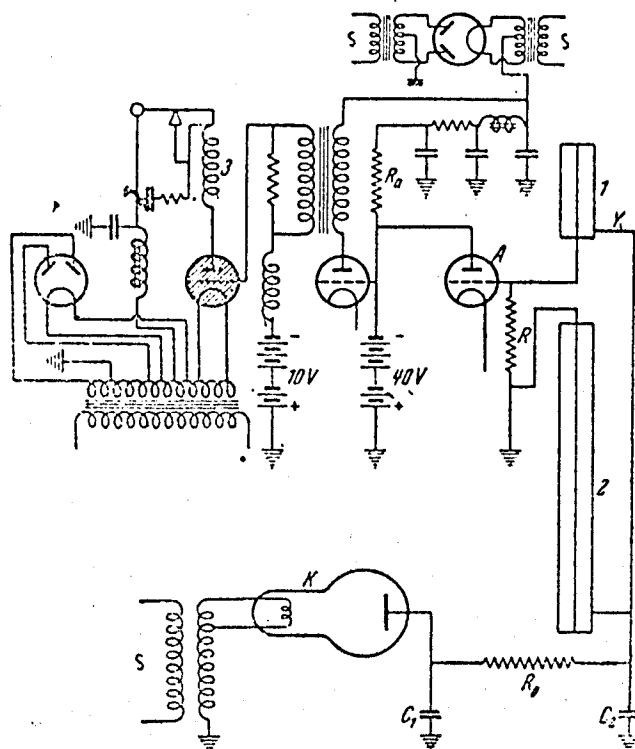


Рис. 2.

трон, R_0 — сопротивление в 10^8 ом, C_1 и C_2 — конденсаторы по $0,01\mu F$ с заземленными внешними обкладками. Стабилизация напряжения обес-

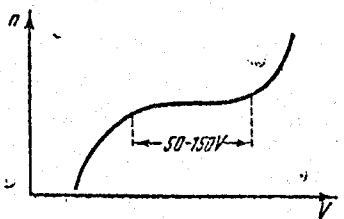


Рис. 3.

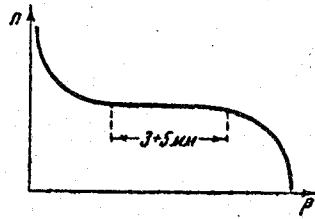


Рис. 4.

печивается самодельной разрядной трубкой Медикова, обладающей ценной способностью при значительных колебаниях внешнего напряжения при каждом значении давления отбирать почти постоянное напряжение.

Регулировка напряжений достигается изменением давления в трубке. Для более точных и длительных опытов приходится прибегать к специальным высоковольтным батареям или ламповым стабилизаторным схемам.

Стабилизированное и выпрямленное напряжение высоковольтного трансформатора накладывается на счетную камеру, включенную параллельно стабилизатору Медикуса через размыкающий ключ $У$, сопротивление R и землю (см. правую часть схемы). Работа на площадке кривых $n = f(V)$ и $n = f(p)$ достигается подбором давлений в камерах 1 и 2, регистрируемых ртутными манометрами. Нормально работа ведется при давлении 100—200 мм ртутного столба в счетной камере. Время от времени подбор давлений приходится повторять. Для большей устойчивости давлений счетчик и трубка Медикуса соединены с большими 5-литровыми колбами, заключенными в ящик, выложенный толстым слоем войлока. Это делает схему менее чувствительной к колебаниям температуры помещения, ослабляет температурные колебания давлений в трубках, и упрощает условия работы. Счетная камера заземлена через сопротивление $R = 10^9$ ом. На него переходит напряжение в момент прохождения импульса через камеру. Это обрывает импульс и восстанавливает отсутствие тока в камере до прохождения через нее новой ионизирующей частицы. Средняя часть схемы занята усилительными лампами и анодной батареей. Механизм действия ясен из схемы. Импульс, проходящий через счетную камеру, запирает лампу A , что вызывает подачу положительного напряжения на сетку второй лампы, запертой в отсутствии импульсов. Проходящий через вторую лампу усиленный импульс передается тиратронному выравнивателю импульсов, изображенному наверху слева; в анодную цепь выравнивателя включены катушки электромагнитного реле. При каждом продвижении на один зубец шестеренки счетного механизма, связанного со стрелками, напряжение с тиратрона снимается до прихода нового импульса, передаваемого индукционной связью, и стрелка передвигается на одно деление. Сверху справа показан источник напряжения, приложенного к электродам второй выходной лампы усилителя. Установка, как показано на фотографии, собрана в специальном заэкранированном шкафчике. Нижнюю полку шкафчика занимает трансформатор высокого напряжения со стабилизатором; на второй полке помещаются усилитель, анодная батарея и вспомогательная выпрямительная схема, питающая выходную лампу; на крышке шкафчика расположены счетная камера со свинцовой защитой, тиратронный выравниватель импульсов и механический счетчик. На внешнюю сторону стенки выведены манометры. Термостатный ящик с буферными колбами расположен на задней стенке шкафчика и на снимке не виден. Эта основная схема имеет вспомогательную электрохимическую батарею элементов. Для работы с большими активностями в настоящее время применяется 8-кратный тиратронный делитель импульсов уни-уильямсовского типа.

Слабой стороной методики измерения являются:

1) малая точность измерения слабых активностей, связанная с наличием фона (т. е. разрядов в счетнике, обусловленных посторонними ионизирующими агентами, — естественной радиоактивностью, космическими лучами и т. д.) и статистическим характером распада;

2) Нелинейность работы счетчика и просчеты при числе импульсов, превышающем определенную величину.

Первый недостаток можно устранить ослаблением фона защитными экранами (свинцем) и уменьшением размеров счетной камеры, поскольку фон пропорционален ее внешней поверхности. В наших условиях нормально фон изменялся в пределах от 0,4 до 0,8 отсчетов на 1 см² поверхности счетчика. В том же направлении действует увеличение продолжительности отдельного измерения и их числа для каждого образца, так как статистическая неточность определения $\Delta N \sim \sqrt{N}$. При большом отношении $\frac{\Delta N}{N}$ существенно пользоваться усредненными цифрами.

Наконец, точность измерения малых активностей может быть увеличена за счет повышения общего числа регистрирующих частиц, попадающих в камеру, путем рационализации формы, способа введения и расположения образца.

Нелинейность и просчеты при больших активностях обусловлены инерционностью камеры и механической части счетного механизма (большой период колебания якоря), непригодного к быстрым измерениям. Эта инерционность не позволяет полностью использовать возможность усиленной схемы, разделяющей тысячи импульсов в секунду¹⁾. В наших условиях отклонение от линейности наступает уже при сотнях отсчетов в минуту. Поэтому предварительно снимались счетные кривые, для построения которых по оси абсцисс в условных единицах наносились активности, а по оси ординат — числа регистрируемых отсчетов.

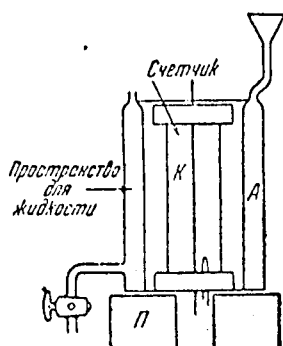


Рис. 5.

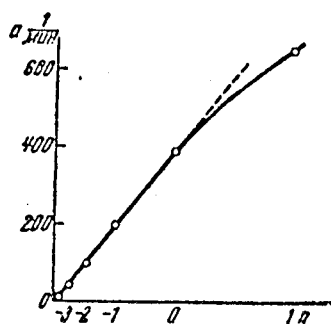


Рис. 6.

Ориентировочное представление о размере отклонений от линейности может дать сравнение промера определенного образца, взятого как целое, с суммой промеров его отдельных частей. С поправкой на фон эти две величины в линейной части должны совпадать. Более точные результаты даст применение следующей методики: готовится серия растворов уратовой соли возрастающей концентрации. Затем равные по объему порции растворов в одном и том же сосуде помещаются около счетчика и определяются с поправками на фон числа импульсов, отмечаемые счетчиком. Схема калибровки показана на рис. 5.

На рис. 5 *K* — продольный разрез цилиндрического счетчика по плоскости, проходящей через вытянутый по оси электрод, *П* — подставка, *A* — разрез полого цилиндра с двойными стенками. В пространстве между стенками наливаются растворы, служащие для калибровки. Пример калибровочной кривой дан на рис. 6. В этом случае заметные отклонения от линейности начинаются около 400 отсчетов в минуту. Это — типичная величина для нашего прибора при правильно подобранных соотношениях давлений в камере и трубке Медикуса. Выход за пределы счетной площадки сказывается в более раннем появлении отклонений от линейности.

¹⁾ В последнее время предложен целый ряд схем, сильно сокращающих длительность единичного импульса в счетной камере (до 10^{-2} — $2 \cdot 10^{-4}$ в сек.).

б) Счетные камеры

Применение счетчиков Гейгера—Мюллера для химических исследований предъявляет к счетчикам ряд дополнительных требований. Обязательна сравнимость абсолютных значений, получаемых для различных образцов, так как измерения, как правило, включают количественное определение заданного элемента радиохимическим методом. Далее, существенна высокая абсолютная чувствительность, поскольку в ряде случаев в единичном измерении участвует весьма небольшая часть исходной порции искусственного радиоактивного вещества. Часто существенно иметь

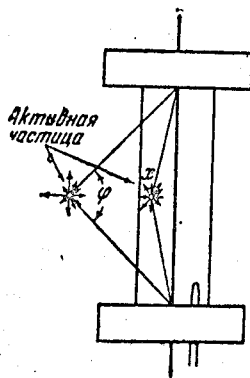


Рис. 7а.

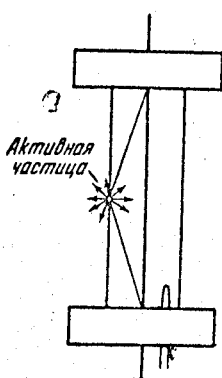


Рис. 7б.

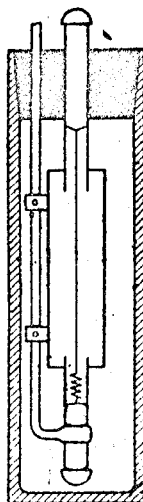


Рис. 8.

возможность измерять радиоактивность, не прерывая опыта и не производя специального химического разделения. Наконец, радиоактивное вещество может находиться в момент измерения не только в твердой, но и в жидкой или газообразной фазе.

Применяемые в настоящее время счетные камеры можно разделить на 2 основные группы: на камеры с внутренним и камеры с внешним облучением. В первом случае исследуемый объект вводится внутрь камеры в пространство между электродами, во втором — подносится к ней извне. Камеры первого типа должны обладать большей чувствительностью, так как принципиально при работе с ними можно добиться прохождения через межэлектродное пространство всех электронов, образующихся при распаде радиоактивного вещества, вследствие того, что средний телесный угол, под которым вылетают частицы, ионизирующие газ в камере, принципиально может быть сделан сколь угодно близким величине 4π . Это иллюстрируется рис. 7а, из которого ясно, что электрон (или γ -фотон), вылетающий под любым углом из точки X, будет ионизировать газ и может вызвать разряд в камере.

Такие счетчики весьма хороши для изучения радиоактивности газов, заключенных в камеру или пропускаемых через нее. Менее рациональны они для измерения излучений радиоактивного вещества, помещаемого в виде порошка или налета на внутреннюю поверхность цилиндра, так

как в этом случае электроны, вылетающие под телесным углом около 2π в сторону стенки, не вызывают ионизации газа (рис. 76).

С этой точки зрения большой практический интерес представляет камера, предложенная Бух-Андерсеном³² и изображенная на рис. 8.

На рис. 8 изображен внешний цилиндр камеры, в который на эбонитовой пробке вводится средняя камера и цилиндрический вкладыш, внутренняя сторона которого покрывается слоем исследуемого материала. Бух-Андерсен насыпал его в виде порошка на слой жидкого стекла. С камерой этого типа Бух-Андерсену удалось получить впервые интересные данные для обменных реакций радиоактивной серы $^{32}_{16}\text{S}$, весьма трудно обнаруживаемой из-за большого периода полураспада ($T_{1/2} = 60$ дней).

Для жидкостей такие счетчики пока неприменимы. Кроме большого телесного угла используемого излучения, камеры, в которых исследуемое вещество помещается внутрь, характеризуются отсутствием потерь, связанных с поглощением излучения стенкой, что обеспечивает сохранение медленных электронов β -спектра, являющихся наиболее эффективными в смысле ионизации. При работе с газами недостатками являются трудность количественной калибровки и возможность загрязнения камеры радиоактивным веществом, вступающим в химическую реакцию со стенками и электродами камеры или адсорбируемым ими. При работе с твердыми телами к этому присоединяется необходимость разборки и чистки счетной камеры после каждого нового образца с последующей сборкой, юстировкой и подгонкой напряжения и давления. Несмотря на этот недостаток, в тех случаях, когда требуется максимальная чувствительность и введение вещества внутрь камеры не связано с особыми затруднениями, камеры с внутренним облучением следует предпочесть всем другим.

У камер с внешним облучением неизбежны потери из-за малости телесного угла, в пределах которого частицы направлены в камеру. Как показано на рис. 76, при распаде частицы, расположенной в идеальном случае, непосредственно на поверхности бесконечно тонкого цилиндра, эффективные направления к счетчику занимают в продольной плоскости угол, равный π . То же самое можно сказать и относительно поперечной плоскости. Следовательно, не более 0,25 всех испускаемых частиц направлены внутрь камеры. Этот коэффициент сильно понижается, если стенка имеет значительную толщину или эмитирующая частица не прилегает вплотную к стенке. К невыгодному телесному углу присоединяются потери при прохождении через стенку, которые для камер, смонтированных на дырчатом каркасе, превышают 50%. Недостатки счетчиков с внешним облучением частично компенсируются возможностью в этом случае повысить чувствительность счета импульсов путем заполнения камер органическими парами и специально подобранными газовыми смесями⁴¹.

Остроумное решение предложено Бете, разработавшим полый тонкостенный электрод, внутрь которого вводится исследуемое вещество.

Для уменьшения потерь, связанных с неблагоприятными геометрическими условиями при работе с камерами внешнего облучения, исследуемый образец в нашей лаборатории обычно распределялся в плоских тонких слоях, нанесенных на бумагу или фольгу. Слой предохранялся от осыпания и возможности химической реакции с фольгой счетчика покрытием защитным слоем коллодия, который по нашим данным не снижает заметным образом измеряемой активности. Далее, подкладка с исследуемым слоем и коллоидной пленкой свертывается трубкой, и эта трубка надевается вплотную на счетную камеру. Это весьма близко к условиям идеального опыта, разобранного выше. В ряде опытов перевод в тонкий слой на фильтре представляется нежелательным. В этих случаях благоприятные геометрические условия достигались введением исследуемого образца внутрь изготовленных тонкостенных стеклянных трубок, образующих цилиндрическую спираль, надеваемую на счетчик (толщина стенки в среднем не более 0,10 мм). Для уменьшения поглощения электронов стенками счетчиков с внешним облучением нами

были разработаны две специальной конструкции камеры. В одной из них стенки камеры были сделаны из тонкой фольги (0,03 мм), которая была упрочена поддерживающей сеткой, нанесенной электролитически. В такой камере непроницаемая для электронов часть поверхности не превышает 0,15, а фольга может быть взята в 0,01 мм толщиной. Более радикальна, но менее проста в обращении конструкция «счетчика без стенок», в котором сплошная внешняя стенка заменена цилиндром с

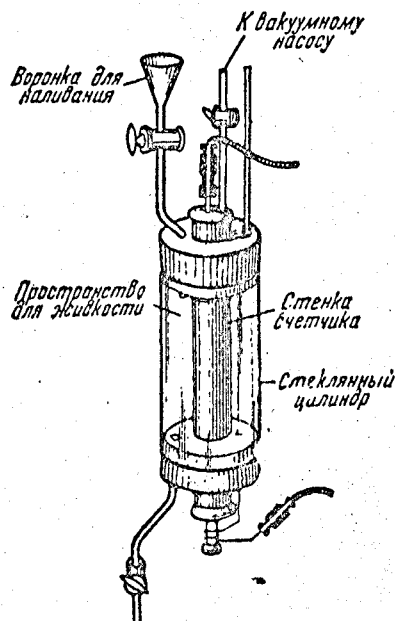


Рис. 9.

весьма крупными просветами. По оси такого сетчатого цилиндра натягивается проволока. Вся конструкция в целом помещается внутрь закрываемого шлифом стеклянного сосуда и откачивается до нужного давления. Образец надевается на юстку.

В ряде опытов было желательно использовать счетчик в виде своеобразной зонды, подносимого к той или иной части неподвижной цельной установки. Для этой цели были построены передвижные счетные камеры, соединенные гибкими длинными проводами с основной схемой. При обязательном условии электрической защиты проводов, осуществленной в виде гибких металлических труб, такая переносная камера, вводимая внутрь спирали или полости работающей установки, оказалась вполне практичной. Она особенно целесообразна при измерениях радиоактивности в опытах, проводимых в струе в обычных динамических или циркуляционных установках, и может найти применение при физиологических опытах. Для работы с жидкостями в настоящее время Ольсоном⁴² предложен специальный тип жидкостного счетчика, состоящего из обычного цилиндрического счетчика и стеклянного кожуха, внутрь которого наливается измеряемая жидкость (рис. 9).

Пока не удалось разработать удовлетворительную конструкцию бокаловидного счетчика с полостью для наливания жидкости, наличие которой сильно упростило бы проведение опытов с жидкостями и растворами.

Необходимо отметить, что обычные счетчики Гейгера—Мюллера являются весьма капризными приборами, требующими особо тщательного обращения. Судя по последним данным, можно надеяться, что камеры с органическими парами, начавшие вытеснять обычные газовые камеры, принесут с собой увеличение надежности работы и упрощение условий обращения со счетчиками. Нельзя не отметить, далее, что по точности измерений счетчики при необычайной чувствительности пока уступают обычным количественным химическим измерениям. В наиболее выгодных условиях нам удавалось проводить измерения с точностью до нескольких процентов определяемой величины. В менее выгодных условиях неточность может значительно превышать 10% определяемой величины.

При проведении опытов в стеклянных спиральях и колпаках мы столкнулись с расхождениями в балансе радиоактивности, превосходящим возможные ошибки опыта. Довольно скоро выяснилось, что эти расхождения обусловлены заметной радиоактивностью стекла, служившего для изготовления соответствующих приборов. Обстоятельство это могло легко ускользнуть от наблюдения в прежних работах по радиоактивности, проводившихся более грубыми электроскопическими методами, и своим обнаружением обязано более высокой чувствительности современной методики. Ясно в то же время, что учет радиоактивности стекол может быть источником ошибок и затруднений в химических работах с искусственной радиоактивностью. Это побудило нас провести небольшое исследование радиоактивности советских стекол, результаты которого здесь вкратце излагаются. Обследованы были наиболее ходовые сорта, применяющиеся в лабораториях Ленинграда: стекло «Дружной горки» № 23, являющееся основным материалом для производства химической посуды и стеклянных трубок на этом заводе, молибденовое стекло, разработанное Лензосом и являющееся одним из основных сортов в электровакуумной промышленности, стекло № 16, советский пирекс Лензоса, Дурабакс того же завода и прозрачный кварц Ломоносовского фарфорового завода. Кроме того, ряд измерений был проведен с материальной посудой, специально немаркированной, но, повидимому, также изготовленной на заводе «Дружная горка». Из этих сортов практически лишены радиоактивности прозрачный кварц производства завода им. Ломоносова и дурабакс. Все остальные образцы заметно радиоактивны, причем особенно сильной радиоактивностью отличаются изделия завода «Дружная горка» из стекла № 23. В табл. 4 сопоставлены данные по

ТАБЛИЦА 4

Сорт стекла	Число отсчетов сверх фона в минуту
Кварц прозрачный	0
Дурабакс.	0
Молибденовое стекло	0—2
Пирекс.	4—8
Стекло № 16	20—30
Стекло № 23	20—30
Хим. стаканы.	8—12
Материальные склянки.	9—12

радиоактивности этих стекол, которая изучалась методом стеклянных колпаков и спиралей стандартного размера, надевающихся на счетчик. В активности различных образцов наблюдаются заметные колебания, и приведенные в таблице усредненные цифры являются некоторой условной характеристикой.

Излучение, наблюдаемое у стекол, является сравнительно мягким — это видно хотя бы по тому, что насаивание стеклянных колпаков не дает заметного эффекта.

Из природных радиоактивных элементов в стеклах могут содержаться уран, калий и торий и в виде следов — рубидий. Характер излучения и постоянные распада этих элементов хорошо известны. Нетрудно поэтому подсчитать, какое минимальное содержание этих элементов в стекле требуется для появления наблюдаемой активности. Далее, можно сравнить проникающую способность наблюдаемого излучения с таковой же трех перечисленных элементов. Проведенные расчеты и опыты говорят о том, что значительную активность стекла № 23 вряд ли можно приписать калию. Повидимому, в материалах, применяемых заводом, содержатся минералы с заметной радиоактивностью.

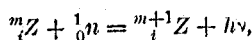
Подобное изучение немецких стекол было проведено Тростом⁴³ в 1936 г., обнаружившим наличие радиоактивности у большинства сортов стекол, употребляемых в немецкой лабораторной практике. Результаты данного исследования представлены в табл. 5. Автор не смог установить происхождения этой радиоактивности и связать ее с химическим составом изученных им стекол.

ТАБЛИЦА 5

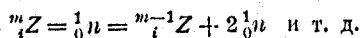
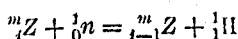
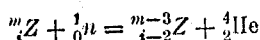
Сорт стекла	Наблюдаемый эффект
Иенское нормальное	Не радиоактивно
Супремекс	
Иенское приборное	Слабо радиоактивно
Фельзенское	Сильно "
Фишеровское (прима)	" "
Тюрингское	" "

ОБОГАЩЕНИЕ И ИЗВЛЕЧЕНИЕ

В настоящее время для получения искусственных радиоактивных изотопов наибольшее значение имеют методы, базирующиеся на ядерных реакциях, вызываемых нейтронами. Для медленных нейтронов доминируют реакции захвата с образованием изотопного атома с повышенным на единицу массовым номером и с испусканием гамма-кванта ($n - \gamma$):



для быстрых нейтронов — ядерные обменные реакции одного из типов:



В обоих случаях абсолютные коэффициенты поглощения нейтронов столь малы, что для получения достаточных количеств искусственного радиоактивного изотопа приходится облучать весьма значительные порции исходного (материнского) вещества в течение времени, зависящего от периода полураспада радиоактивного элемента и от источника облучения. Для разных элементов максимальное время облучения $t_{\max}$ достигает различной вполне определенной величины. Ниже мы приводим расчет $t_{\max}$ для галондов, с которыми велись работы в нашей лаборатории⁴.

При написании уравнений ядерных реакций к обычным законам сохранения присоединяется закон постоянства массовых номеров, сумма которых должна оставаться постоянной. Принимая отрицательному электрону, участвующему в ядерной реакции, порядковый номер -1 , а положительному $+1$, что естественно при их роли в ядерных реакциях, мы получаем закон постоянства суммы порядковых номеров, являющийся ядерным эквивалентом закона постоянства электрических зарядов. Число нейтронов, образующихся в единицу времени, т. е. интенсивность первичного нейтронного пучка, пропорционально числу альфа-частиц, попадающих в единицу времени в слой бериллия, находящегося в ампуле (выход на одно столкновение $\approx 2,5 \cdot 10^{-4}$). Поэтому интенсивность нейтронного пучка, выраженная числом нейтронов, образующихся в единицу времени при постоянных геометрических условиях, будет уменьшаться со временем пропорционально уменьшению количества радона, распадающегося с $T_{1/2} = 3,85$ дней, т. е. с постоянной распада $\lambda_1 = 2,1 \cdot 10^{-6}$ сек.⁻¹ по уравнению

$$\frac{dN_n}{dt} = \beta \lambda_1 N_{\text{Rn}}^0 e^{-\lambda_1 t} \quad (5)$$

где β — коэффициент использования альфа-частиц радона в ампуле, который в лучшем случае не может быть больше $2,5 \cdot 10^{-4}$.

При заданных условиях облучения некоторая постоянная часть x нейтронов, образующихся в ампуле, поглощается материалом с образованием интересующего нас искусственного радиоактивного изотопа. Остальная часть $1-x$ поглощается бесполезно или рассеивается, не поглощаясь.

Таким образом новообразование искусственного радиоактивного изотопа $\dot{A}$ будет следовать уравнению

$$\frac{d\dot{A}}{dt} = x\beta N_{\text{Rn}}^0 \lambda_1 e^{-\lambda_1 t} \quad (6)$$

С учетом спонтанного распада $\dot{A}$ получим

$$\frac{d\dot{A}}{dt} = x\beta N_{\text{Rn}}^0 \lambda_1 e^{-\lambda_1 t} - \lambda_2 \dot{A} \quad (7)$$

где λ_2 — постоянная распада $\dot{A}$.

Это дифференциальное уравнение первого порядка легко решается способом подстановки Бернулли. Решение имеет вид:

$$\dot{A}(t) = \frac{x\beta N_{\text{Rn}}^0 \lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1} (e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t}). \quad (8)$$

Оно отличается от уравнения для количества первого радиоактивного продукта радиоактивного ряда только вхождением дополнительных постоянных x и β , что весьма замечательно, если принять во внимание сложный характер промежуточных и побочных процессов, учитываемых этими коэффициентами.

Дифференцируя уравнение (8) и приравнявая производную $\frac{d\dot{A}}{dt}$ нулю,

мы получим выражение для $t_{\max}$, т. е. для времени накопления максимального количества A в системе в наших условиях (при облучении ампулой с убывающим вследствие распада количеством эманации),

$$t_{\max} = \frac{\ln \lambda_1 - \ln \lambda_2}{\lambda_1 - \lambda_2}, \quad (9)$$

не содержащие ни x , ни β , ни N_{Rn}^0 .

В табл. 6 подсчитаны значения $t_{\max}$ для радиоактивных изотопов, фигурировавших в нашей работе. При этом λ_1 для радона подсчитывается из $T_{1/2}$ по уравнению $\lambda_1 = \frac{0,693}{T_{1/2}}$ с округленным коэффициентам.

Поскольку величина $t_{\max}$ требовалась только для выбора подходящего времени облучения и количество A вблизи максимума изменяется не резко, все числа в таблице округлены и приведены только 2-значные цифры.

ТАБЛИЦА 6

Радиоактивный изотоп	$T_{1/2}$	λ_2 в сек ⁻¹	$t_{\max}$	Примечание
²⁴ Cl	33 мин.	$3,5 \cdot 10^{-4}$	4,1 часа	Для радона $\lambda_1 = 2,1 \cdot 10^{-6}$ сек. ⁻¹ $T_{1/2} = 3,85$ дней
³⁸ Cl	37 "	$3,2 \cdot 10^{-4}$	4,3 "	
⁸⁰ Br	18 "	$6,4 \cdot 10^{-4}$	2,5 "	
⁸⁰ Br	4,2 часа	$4,6 \cdot 10^{-6}$	20 час.	
⁸² Br	36 час.	$5,3 \cdot 10^{-6}$	90 "	
¹²⁸ J	25 мин.	$4,5 \cdot 10^{-4}$	3,3 часа	

Так как в то же время проникающая способность электронного излучения, по которому мы открываем искусственные радиоактивные атомы, невелика, то в большинстве случаев требуется значительное повышение концентрации искусственного радиоактивного изотопа путем обогащения. Кроме повышения концентрации, в случае последующего применения искусственного радиоактивного изотопа в качестве индикатора обогащение должно перевести искусственный радиоактивный изотоп в удобную для дальнейшей работы химическую форму. Сходные задачи встречаются и при работе с природными радиоактивными индикаторами. Однако там задача всегда сводится к обогащению элемента, образовавшегося в изотопной с ним среде и при этом, как правило, неограниченной среде. Напротив, при работе с искусственными радиоактивными изотопами в качестве индикаторов весьма часто приходится иметь дело с обогащением радиоактивных атомов изотопных с исходными и при этом нередко в неопределенной среде. Наконец, нужно учесть наличие среди искусственных радиоактивных изотопов основных элементов, из которых построены органические молекулы. Последнее обстоятельство делает существенным умение достичь при обогащении введения соответствующего изотопа в состав органической молекулы.

Открытием первого метода обогащения нейтронных изотопов мы обязаны Сцилларду и Чальмерсу⁴⁵, показавшим возможность весьма значительного обогащения радиоактивного нода, полученного из подистого этила в результате захвата нейтрона, и, таким образом, подготовившим

Последующие авторы, в особенности группа Ферми², показали возможность применения для сходных целей ряда других органических соединений, а также некоторых сложных неорганических веществ. Физико-химические основы этого метода специально исследовались нами, что привело к оформлению схемы химического обогащения нейтронных изотопов, изложенного ниже⁴. Второй общий метод обогащения, основанный на избирательной адсорбции, был впервые применен Гопштейном и Рогинским. Несколько позже сходные наблюдения опубликовали Эрбахер и Филлини³². Наконец, еще в 1935 г. Паннет и Фрей в частичным успехом применили к этой же задаче старый резерфордовский метод обогащения в электрическом поле⁴⁰.

Легко показать, что в основе всех трех методов лежат некоторые общие свойства свежесозданных атомов, и это ядерное «in statu nascendi» играет существенную роль в процессе обогащения.

ЭНЕРГИЯ ОТДАЧИ И ЕЕ РОЛЬ В ПРОЦЕССАХ ОБОГАЩЕНИЯ

С первого взгляда может показаться, что переход атома в результате реакции нейтронного захвата в новое изотопное состояние не должен сопровождаться химическими процессами, поскольку химические свойства атома определяются целиком симметрией и строением электронной оболочки.

В действительности это не так ни в частном случае нейтронного захвата, ни в более общем случае обменной ядерной реакции. Трансмутация с сохранением неизменного химического состояния так же невозможна, как отсутствие отдачи при орудийном выстреле. По закону импульсов даже атом, захвативший медленный нейтрон тепловой скорости вследствие выброса жесткого γ -фотона, неизбежно должен получить в момент превращения значительную кинетическую энергию отдачи.

Расчет показывает, что в зависимости от массы атома, захватившего нейтрон, и энергии γ -кванта энергия отдачи может изменяться примерно в 14 раз, от 2000 до 150 электрон-вольт.

Поскольку энергия самых прочных химических связей не превышает 10 электрон-вольт, атом, получивший такую огромную порцию энергии и притом за время, бесконечно малое по сравнению с периодом колебания связи, окажется выброшенным из молекулы с огромной скоростью.

Сходным образом происходит дело и при других типах ядерных реакций, причем энергия отдачи может достигать сотен тысяч электрон-вольт. Таким образом трансмутация атома неизбежно связана с химической активностью трансмутировавшего атома, и этот процесс активации энергией отдачи является первым весьма общим и существенным этапом процесса обогащения.

Заметим, что активация должна иметь место независимо от исходного химического и агрегатного состояния, в частности при проведении трансмутации закрепленного в решетке твердого тела атома последний срывается с исходного положения и должен двигаться в решетке до потери избыточной энергии. Одновременно в решетке должны возникнуть более или менее сильно нарушенные места. Также очевидно, что само по себе явление радиоактивного распада не играет никакой роли в методе обогащения.

При следующем — втором — этапе обогащения вновь образованный атом теряет путем столкновения большую часть своей избыточной энергии и переходит в некое стабильное или квазистабильное состояние, каковым может оказаться адсорбция на твердой поверхности, вхождение в состав устойчивой молекулы, переход в раствор и т. д. Понятно, что в большинстве случаев точная характеристика этого состояния вследствие незначительной малости количеств нового изотопа весьма затруднительна. Этот этап удобно назвать стабилизирующей, а вещества, с кото-

рыми изотоп соединяется после потери избыточной энергии, — стабилизаторами (стабилизатором часто оказывается материнское соединение). Эти 2 этапа общи всем конкретным методам обогащения.

Химический метод обогащения, впервые открытый Сиддлардом и Чальмерсом, основан на возможности стабилизации нового изотопа в виде соединения, существенно отличного по своим физическим и химическим свойствам от исходного (материнского вещества).

Допустим, что в систему введено вещество, способное быстро и полностью обмениваться изотопно с продуктом стабилизации без обмена с исходным соединением и к тому же легко отделяемое от последнего. Добавление веществ этого типа, которые мы будем называть акцепторами, делает возможным извлечение более или менее значительной части искусственно радиоактивного изотопа (с одновременным повышением его концентрации и с переводом искусственного радиоактивного изотопа в химическую форму, тождественную химическому состоянию основной массы устойчивого изотопа в добавленном акцепторе).

Обогащение нейтронных изотопов основано на использовании временных, кинетических различий и на медленности установления изотопного равновесия. Поэтому даже в тех случаях, когда непосредственный продукт стабилизации отличен от материнского соединения, большая или меньшая часть атомов радиоактивного изотопа может необратимо возвращаться в молекулу (решетку) материнского соединения путем изотопного обмена.

Этот же нежелательный обмен может сделать невозможным обогащение на более поздних стадиях, если молекула акцептора способна изотопно обмениваться с материнским соединением или если обмен продукта стабилизации с материнским веществом каталитически ускоряется одним из веществ, применяемых при обогащении.

С другой стороны, действие химических акцепторов основано на их полном изотопном обмене с искусственным радиоактивным изотопом. Следовательно, эффективность химического обогащения при нейтронном захвате в значительной мере определяется соотношением скоростей изотопного обмена триады: материнское вещество, продукт стабилизации и акцептор, применяемый при этом. На законах обменных реакций, в частности, должна строиться практика обогащения.

В табл. 7 на основании измерений Рогинского и Гэппштейна приведены значения сравнительной эффективности извлечения радиоактивного брома из облучавшегося бромистого этила с применением в качестве акцепторов разных галогенных и иных соединений.

Из этой таблицы ясно, что бром отнюдь не является оптимальным акцептором и не имеет преимуществ, оправдывающих применение такого неудобного в обращении вещества. Любопытно ухудшение результатов при повышении его количества выше определенного оптимума. Для прочих акцепторов, напротив, наблюдается небольшое повышение процента извлечения с увеличением концентрации. Все растворы дают близкие результаты, что вполне естественно, учитывая большое извлечение водой (вероятно, за счет всегда имеющихся в ней следов солей). Несколько выделяется в этом отношении CuBr_2 . 5% раствор этого вещества способен еще после извлечения бромом извлечь дополнительное количество радиоактивного Br, дающее до 65 отбросов в условиях, когда извлечение бромом дает не более 310 отбросов.

Большим достоинством обладает метод адсорбционного обогащения. В основе его лежит резкая избирательность сорбционного поглощения малых количеств радиоактивных изотопов твердыми сорбентами. Сейчас еще не ясно, можем ли мы здесь дело с захватом поверхностью малых количеств вполне стабильных молекул или свободных атомов (ионов), не имеющих возможности из-за малости абсолютных концентраций перейти в истинное стабильное состояние и поэтому находящихся в квази стационарном состоянии.

Мы склонны отдать предпочтение первому предположению, так как, с одной стороны, как показали опыты с Р, 2—3-месячное хранение исходной органической жидкости (CS_2) не лишило раствора способности

ТАБЛИЦА 7

Сравнительная эффективность разных акцепторов

№ по пор.	Вещество	Количество в Вг эквивалентах	Число отсчетов сверх фона	Примечание
1	Бром	0,4	131	С последующим переводом в HBr Вг-эквиваленты в граммах бромистого серебра, получающегося в дальнейшем
2	"	0,215	310	
3	"	0,215	200	
4	"	0,75	130	
5	KBr 5%	0,44	285	
6	KBr 0,5%	0,45	240	
7	KBr, насыщенный спиртовой раствор	0,5	240	
8	CuBr ₂ 5%	0,4	350	Во всех этих случаях активность пересчитывалась на одинаковые количества брома в исходном материале
9	CuBr ₂ 0,5%	0,4	205	
10	CuBr ₂ спиртовой раствор	0,4	353	
11	CuBr ₂ 5% после брома	0,4	65	
12	KJ 5%	0,45	283	
	KJ 5%	0,14	120	
13	H ₂ O обычная дистиллированная	0,14	270	

к стабилизации. Далее, обогащение адсорбционным путем протекает нормально с жидкостями, заведомо содержащими заметное количество растворенной влаги и других примесей, что должно ускорить переход растворенного радиоактивного атома в химически стабильное состояние.

Приведем пример, иллюстрирующий действительность этой методики.

Для получения радиоактивного фосфора подвергнем облучению 200 см³ сероуглерода. Затем срежем верхнюю часть склянки, быстро выльем из нее сероуглерод, а оставшийся стакан поместим в виде колпака поверх счетчика. При этом мы сразу обнаружим весьма сильную активность, часто выходящую за пределы чувствительности счетчика. Наличие этой активности нельзя объяснить осадком, получившимся на стенке стакана после испарения жидкости, прилипшей к стенке, так как ее количество не превышает 1% общего объема жидкости. К тому же промывание стакана большой порцией исходной, изоблученной жидкости заметно не меняет активности, так же как и сушка стакана при 150°. Поэтому очевидно, что Р адсорбируется на поверхности стекла.

Сопоставление суммарной активности вещества, адсорбированного стенкой, с активностью примеси, выделенной из жидкости обычными мокрыми обогатителями KBr, HBr, NaH₂PO₄ и т. д., показывает, что по меньшей мере 30% всего радиоактивного Р адсорбировалось на стенке сосуда.

Данные, приведенные в табл. 8, весьма интересны в отношении ассортимента адсорбентов, извлекающих фосфор. С успехом действуют также не похожие друг на друга вещества, как стекло, перекись марганца, углекислое железо, медная фольга, асбест, фильтровальная бумага.

ТАБЛИЦА 8

Адсорбционное и химическое извлечение
Р из CS_2

Адсор- бент	Актив- ность	Примечание	Адсорбент	Актив- ность	Примечание
Адсорбционное извлечение					
NiO	37	Прокаленный	Цинковая пыль	16	Активность да- на в числе отбро- сов счетчика в минуту свертфона
NiO	76	Воздушно-су- хой	Медная фольга, зачищенная шкуркой	31	
MnO ₂	69	Воздушно-су- хой	Бумага фильтр № 1	30	
SiO ₂	35	Воздушно-су- хой	Бумага фильтр № 2	20	Номера фильтров 1, 2 и 3 обозна- чают последова- тельное фильтро- вание через ряд фильтров
SiO ₂	22	Прокаленный	Бумага фильтр № 3	15	
MgO	57	Воздушно-су- хой	Химическое извлечение		
CuO	0	Воздушно-су- хой			
Al ₂ O ₃	16	Прокаленный	Na ₂ HPO ₄	26	
Al ₂ O ₃	28	Воздушно-су- хой	H ₃ PO ₄	20	
FeCO ₃	73	Воздушно-су- хой			
CuCO ₃	70	Воздушно-су- хой			
BaSO ₄	30	Воздушно-су- хой			
KCl	26	Прокаленный			
Асбест	72	Порошок воз- душно-сухой			
Стекло	52	Порошок воз- душно-сухой			
Стекло	25	Порошок воз- душно-сухой			

Далее, очень поучительно сопоставление результатов адсорбционного и химического извлечения, показывающее, что адсорбенты из того же объема извлекают большее количество радиоактивного элемента, чем обычные мокрые акцепторы.

Достоинствами адсорбционного метода являются быстрота и простота операций.

Для получения активного слоя достаточно взболтать в течение полминуты порошок с жидкостью и пропустить последнюю через быстро-работавший фильтр. Для обратного перевода в растворенное состояние можно воспользоваться обменными реакциями изотопных атомов или ионов других элементов в ионной среде. Как показали Эрбахер и Филипп, это может служить методом очистки радиоэлементов.

О точки зрения обычных адсорбционных представлений универсальность прочного захвата радиоактивных элементов поверхностью является совершенно непонятной в среде со столь большим избытком постороннего и притом весьма легко адсорбирующегося материала.

Если воспользоваться изотермой Ленгмюра для сложных систем и обозначить через $\bar{X}$ радиоэлемент в некотором химическом состоянии,

а через M — материнское соединение, то M больше $\bar{X}$ по меньшей мере в 10^{14} раз; ясно, что в этих условиях поверхность должна была бы полностью блокироваться молекулами растворителя без заметной адсорбции $\bar{X}$, так как

$$m_x = \frac{ab_1[\bar{X}]}{1 + b_1[\bar{X}] + b_2[M] + \dots} \quad (10)$$

где m_x — количество адсорбированных атомов $\bar{X}$, а b_1 и b_2 — постоянные.

В сущности, этот парадокс вовсе не является новым. Не в такой крайней мере то же противоречие существует для любого случая адсорбционного извлечения малых примесей из растворов.

Вероятно, объяснение этого явления лежит в большой сложности реальных поверхностей и в наличии в поверхностном слое участков со специфическим химическим средоточием к данному соединению. Только специфическая хемосорбция может привести к достаточно большому отношению $b_1 : b_2$, перекрывающему невыгодность отношения $\frac{[\bar{X}]}{[M]}$.

Методика адсорбционного извлечения не дает таких однозначных результатов в ионогенной среде в условиях, когда радиоэлемент находится в растворе в виде свободного иона некоторого типа наряду с огромным избытком других ионов. Так, большинство адсорбентов, прекрасно извлекающих Р и Вг при соответствующих материнских системах, не дает полного эффекта при встряхивании с облученными растворами $KMnO_4$. Судя по обменным реакциям, радиомарганец находится в этой системе в виде Mn^{++} .

Можно думать, что благодаря огромному избытку K^+ -ионов (отношение $\frac{[K^+]}{[Mn^{++}]} \approx 10^{13} - 10^{15}$) электростатический захват невозможен, так как захваченный ион Mn^{++} будет иметь слишком много возможностей для обменного вытеснения.

Чтобы покончить с вопросами извлечения, отметим, что сделанных опытов недостаточно для выяснения круга применения электролитического извлечения. В этом направлении следовало бы продолжить исследование как в газообразной, так и в жидкой среде.

Серьезным вопросом при разборе методов обогащения радиоактивных элементов является вопрос о повышении концентрации радиоактивных атомов в препарате, т. е. о повышении коэффициента обогащения.

Здесь мы отметим работы Эрбахера и Филлиппа по отделению радиоактивных атомов галонда и фосфора от стабильных изотопов, опубликованные в 1936 и 1937 гг.^{47, 48}

На основе предположения, что радиоактивные атомы, образующиеся при облучении неионизованных органических соединений нейтронами, находятся в ионном состоянии, авторы делают следующий вывод. Если облучению нейтронами предшествует тщательная очистка органических соединений, целиком устраняющая какие бы то ни было примеси, особенно примеси свободных галондов или фосфора, можно рассчитывать, что водная вытяжка после обработки этих соединений будет содержать только радиогалонд, либо радиофосфор с некоторой примесью растворенного в воде органического соединения.

Поэтому серьезное внимание в работе этих исследователей было уделено методам очистки исходных соединений: в случае галондов — очистка бромистого этила, подистого метила и хлористого этилена и в случае фосфора — очистка трифенилфосфата. Вода, употреблявшаяся для извлечения, перегонялась над $KMnO_4$, затем над $Ba(OH)_2$ и, наконец, над H_2SO_4 .

Полученная водная вытяжка во всех случаях обрабатывалась многократно бензолом для удаления возможной примеси растворенных в ней

ТАБЛИЦА 9
Обменные реакции неорганических соединений

№ по пор.	Реакция	Агрегатное состояние	Темпера- тура	Характе- ристика обмена	Примечание	Автор
1	2	3	4	5	6	7
1	$Pb + PbO$	Расплав	327°	Хороший		Хевеши с сотр. ⁷⁰
2	$Pb + PbCl_2$	"	327°	"		
3	$Pb + PbS$	"	327°	"		
4	$Pb^{++} + Pb^{++} +$	В кислом рас- творе	Комнатная	"		
5	$Pb^{++} + Pb^{++} +$	В щелочном растворе	"	Нет обмена		Сциглярд и Чаль- мерс ⁴⁵
6	$J^- + J_2$ через J_3^-	Раствор	"	Полный		
7	$J^- + JO_2^-$	Водный рас- твор	"	Нет		
8	$Br^- + BrO_3^-$	То же	"	"		
9	$Cl^- + ClO_2^-$	"	"	"		Ферри с сотр. ²
10	$Cl^- + ClO_4^-$	"	"	"		
11	$Br_2 + HBr$	Газовая фаза	"	Полный		
12	$Br_2 + Br^-$ через Br_3^-	Раствор	0—100°	"		
13	$Br_2 + KBr$	Кристалличе- ское	20—200°	Почти нет	Насыщенные пары Бром продувался над- раствором	Брежнева и Рогин- ский ³⁷ Рогинский и Рог- штейн ³⁰ ЛИХФ ¹⁾

14	$\text{Br}_2 + \text{NaBr}$	То же	20—200°	Нет обмена	ЛНХФ
15	$\text{Br}_2 + \text{HgBr}_2$	Газовая фаза	20—160°	Частичный	
16	$\text{Br}_2 + \text{HgBr}_2$	Кристаллическое	180—200°	Полный	
17	$\text{Br}_2 + \text{CuBr}_2$	То же	20—150°	Хороший	
18	$\text{Br}_2 + \text{CuBr}_2$	Раствор	150°	Нет обмена	Рогинский и Гонштейн ³⁹
19	$\text{Cl}_2 + \text{Cl}^-$	Кристаллическое	Комнатная	Полный	
20	$\text{Br}_2 + \text{MgBr}_2$	То же	•	•	
21	$\text{Br}_2 + \text{CdBr}_2$	В растворе	•	•	
22	$\text{Br}_2 + \text{ZnBr}_2$	Жидкая фаза	•	•	ЛНХФ
23	$\text{Br}_2 + \text{MnBr}_2$	Кристаллическое	80°	Нет обмена	
24	$\text{Br}_2 + \text{ZnBr}_2$	То же	Комнатная	Хороший	
25	$\text{Br}_2 + \text{ZnBr}_2$	То же	•	Частичный	
26	$\text{Br}_2 + \text{ZnBr}_2$	Кристаллическое	•	•	Рогинский и Брезнева ⁴⁰
27	$\text{Br}_2 + \text{CeBr}_3$	То же	•	Нет обмена	
28	$\text{Br}_2 + \text{FeBr}_2$	Твердое, жидкое, газообразное	0—80°	Хороший	
29	$\text{Br}_2 + \text{FeBr}_3$	То же	•	Частичный	
30	$\text{Br}_2 + \text{AlBr}_3$	То же	•	Полный	ЛНХФ
31	$\text{HBr} + \text{AlBr}_3$	То же	0—80°	•	

³⁹ Ранее не опубликованные данные лаборатории катализа Ленинградского института химической физики отмечены в графе 7 буквами ЛНХФ.

Продолжение табл. 9

№ пор.	Реакция	Агрегатное состояние	Темпера- тура	Характе- ристика обмена	Примечание	Автор
1	2	3	4	5	6	7
32	$\text{HBr} + \text{ZnBr}_2$	Кристалличе- ское	Комнатная	Нет обмена	HBr продвинулся над кристаллами	ЛИХФ
33	$\text{HBr} + \text{MnBr}_2$	То же	"	"	То же	
34	$\text{HBr} + \text{KBr}$	"	20—200°	"	"	
35	$\text{HBr} + \text{NaBr}$	"	20—200°	"	"	
36	$\text{HBr} + \text{CaBr}_2$	"	Комнатная	"	"	
37	$\text{Br}_2 + \text{CaBr}_2$	"	"	"	"	
38	$\text{NaBr} + \text{NaBrO}_3$	Расплав	400°	Частичный	"	
39	$\text{KBr} + \text{KBrO}_3$	"	500°	"	"	
40	$\text{KJ} + \text{KJO}_3$	"	500°	"	"	
41	$\text{KCl} + \text{KClO}_3$	"	500°	"	"	
42	$\text{Br}^- + \text{BrO}_3^-$	"	20°	Нет обмена	"	Брежнева и Рогин- ский ³⁷
43	$\text{J}_2 + \text{AlJ}_3$	Твердое, жид- кое, газообраз- ное	20—130°	Полный	"	
44	$\text{Cl}_2 + \text{AlCl}_3$	То же	20—120°	"	"	ЛИХФ
45	$\text{Br}^- + \text{AgBr}$	Водный рас- твор	Комнатная	Нет обмена	"	

		То же				
46	$\text{AgBr} + \text{BrO}_3^-$				ЛНХФ	
47	$\text{AgJ} + \text{J}^-$					
48	$\text{AgJ} + \text{JO}_3^-$					
49	$\text{Cl}^- + \text{AgCl}$					
50	$\text{ClO}_3^- + \text{AgCl}$					
51	$\text{S} + \text{S}_2\text{O}_3$		100°		Бух-Андерсен ³⁵	
52	Внутри S_2O_3		100°			
53	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{S}$	(2 часа)	100°		Фогг и Либби ⁴⁹	
54	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{S}$	Водный рас- твор	100°	Частичный		
55	$\text{As}^{+3} + \text{As}^{+5}$	(23 часа)		Нет обмена		
56	$\text{As}^{+3} + \text{As}^{+5}$	В кислотном рас- творе	Комнатная		Вильсон и Диккен- сон ⁵¹	
57	$\text{As}^{+3} + \text{As}^{+5}$ в присутствии J_2	В щелочном рас- творе				
58	$\text{Mn}^{++} + \text{Mn}^{+++}$	В кислотном рас- творе		Частичный		
59	$\text{MnO}_4^- + \text{Mn}^{++}$	Водный рас- твор		Нет обмена		
60	$\text{MnO}_4^- + \text{MnO}_2$	То же			Милльон и Подис- сар ⁵⁰	
61	$\text{MnO}_4^- + \text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^-$			Нет, MnO_2 твердый		
62	$(\text{MnC}_2\text{O}_4)_2^- + \text{Mn}^{++}$			То же		
				Полный		

органических соединений. Затем радиоэлемент извлекался либо активным углем, либо осаждением, после прибавления соответствующего соединения в качестве стабилизатора (например KBr , K_2S , KSCN , K_2HPO_4).

Результаты этих работ привели к чрезвычайно высокому значению величины коэффициента обогащения для всех изученных случаев (для $\text{Br} = 10^{17}$) и установили полную возможность предложенного авторами способа отделения радиоэлементов от стабильных изотопов.

ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ ИСКУССТВЕННЫХ РАДИОАКТИВНЫХ ИНДИКАТОРОВ

Специфическими преимуществами методики радиоактивных индикаторов являются:

1. Возможность сколь угодно частото контроля за местонахождением атомов, происходящих из данного препарата, независимо от наличия не только посторонних атомов, но и изотопных с ними атомов другого происхождения. Этот контроль применим независимо от сложности системы, а также независимо от участия исходного препарата или продуктов его превращения в любых физических, химических или биологических процессах. В этом отношении имеются налицо все достоинства метода изотопного анализа, с таким успехом развиваемого супругами Ноддак, но без огромных методических трудностей последнего.

2. Возможность наблюдения за поведением количеств вещества, лежащих далеко за пределами разрешающей способности всех прочих физических и химических методов, включая обычную спектроскопию, масс- и рентген-спектрографию и методы, основанные на изменении физических свойств поверхности.

3. Возможность наблюдения за такими превращениями, которые вообще не сопровождаются макроскопическими изменениями системы. Так, с помощью этой методики можно измерять скорости реакции при установившемся химическом равновесии и изучать различные обменные реакции.

Каждая из трех перечисленных возможностей может быть использована в множестве различных частных задач теоретического и прикладного характера. Пока две первые области применения использованы мало, и только по третьей имеются систематические работы.

Заметим, что и другие методы, основанные на изотопных или изомерных различиях, обладают в известной степени перечисленными выше преимуществами, но ни один из них в настоящее время не может сравниться с методикой радиоактивных индикаторов по универсальности, гибкости и скорости. Поэтому можно сказать без преувеличения, что непользованию искусственных радиоактивных индикаторов составляет начало новой эры в области применения меченых частиц.

РЕАКЦИИ ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА

Значительная часть исследований, использующих метод искусственных радиоактивных индикаторов, посвящена изучению законов химической кинетики и связи между строением молекул и их кинетическими свойствами. Для этой цели особенно удобны реакции изотопного обмена благодаря нулевому тепловому эффекту и уменьшению числа побочных химических реакций.

В большинстве случаев при этом пользовались радиогалогенидами.

Сводка экспериментальных результатов, полученных по изотопному обмену в неорганических соединениях, приведена в табл. 9 и 10.

Данные этих таблиц позволяют сделать ряд интересных выводов о законах обменных реакций.

Весьма быстро протекают все обменные реакции, связанные с входением двух обменивающихся атомов в периферическую оболочку одного и того же центрального атома.

ТАБЛИЦА 10

Обменные реакции несовых изотопов

№ по пор.	Реакция	Агрегатное состояние	Температура	Характеристика обмена	Примечание
1	$\text{CO}_2 \rightleftharpoons (\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O})$	Водный раствор	Комнатная	Полный	Данные по обмену дейтерия взяты из книги Фаркаша "Пара-водород, ортоводород и тяжелый водород".
2	$\text{SO}_2 \rightleftharpoons (\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O})$	То же	"	"	Данные по обмену тяжелого кислорода взяты из обзорной статьи А. И. Бродского, помещенной в Успехах химии за 1937 г.
3	$\text{NH}_3 + (\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O})$	"	"	Быстрый обмен	
4	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	"	"	Нет обмена	
5	$\text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	"	"	Обмен всех II	
6	$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{++} + \text{H}_2\text{O}$	"	"	Плохой обмен	
7	$\text{H}_2 + \text{D}_2 = 2\text{HD}$	Газ	600—750°	(Теплота активации 65 ккал)	
8	$\text{D}_2 + \text{H}_2\text{O}$	"	600°		
9	$\text{C}_6\text{H}_6 + \text{DHO}$	Водный раствор	Комнатная	Нет	
10	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{D}_2$	Газ	"	"	
11	$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{D}_2$	"	"	"	
12	$\text{CH}_3\text{O} + \text{HDO}$	Раствор	"	Хороший	
13	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} + \text{HDO}$	"	"	Обмен гидроксидов	

Так обстоит дело с обменом брома с бромистым алюминием, где заводом образуются полибромиды типа $AlBr_4$ и $AlBr_6$, для $CO^{16}O^{18} + H_2O$, где образуется и распадается группа $[CO_2^{16}O^{18}]^{--}$ для $NH_3 + HDO$ с образованием и распадом, в числе прочих форм, $[NH_3D]^+$ и т. д. (табл. 11) В периферической внешней оболочке атомы обозначены, и нет никакой преимущественной тенденции к отщеплению определенного атома. Это может быть следствием полной химической равнозначности всех n положений в группе AU_n , где A — центральный, а U — периферический атом, или легкостью внутрикомплексного обмена этих атомов. Второе предположение нам представляется менее вероятным. К реакциям быстрого обмена, связанным с обозначенностью атомов в комплексе, принадлежит также весьма интересная реакция распада и образования комплекса X_3^{--} (X означает галоген). Быстрота этой реакции говорит о равноценности всех трех атомов галогена в группе X_3^{--} и в пользу треугольной плоской конфигурации атомов. Напротив, довольно распространенная ранее модель $[X^-X_2]$ с неразорвавшейся молекулой X_2 , притянутой к отрицательному иону, представляется менее вероятной¹⁾.

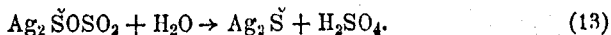
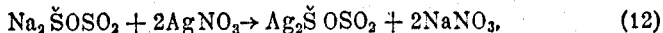
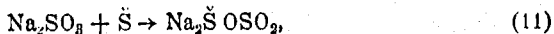
Повидимому, с помощью того же механизма происходит обмен между Br_2 и HBr в газовой фазе, между HBr и $AlBr_3$ и обмен брома с $CuBr_2$, $HgBr_2$ и Cu_2Br_2 . В последних примерах обмен осложняется гетерогенностью системы. В связи с этим интересно отметить, что $AlBr_3$ даже в виде толстых твердых слоев весьма быстро обменивается с Br_2 .

Совершенно иначе ведут себя при обменных реакциях центральные атомы сложных молекул и ионов. Так, ионы брома и йода весьма трудно обмениваются с хлором, бромом и иодом соответствующих кислородных солей. В растворах этот обмен делается заметным только в исключительных условиях, например, при нагревании в сильно кислой среде, когда можно ожидать обратной реакции распада $XO_3^- + 6H^+ + X^- \rightleftharpoons X_2 + 3H_2O$.

Пожалуй, самым ярким подтверждением трудности обмена является неполнота обмена J^- с JO_3 в жидком плаве KJO_3 , т. е. при температурах выше 560° . Так например, после 10-минутной экспозиции расплавленной системы реакция обмена между радиоактивным J^- и перидоактивным JO_3^- прошла менее чем на 20%. Столь же труден обмен и внутри сложной частицы, между атомом, занимающим центральное положение, и изотопным с ним периферическим атомом. Это доказывается в первую очередь опытами Бух-Андерсена по синтезу S_2O_3 из SO_3 и озры с последующим расщеплением $Ag_2S_2O_3$ на Ag_2S и H_2SO_4 . Бух-Андерсену удалось показать, что при синтезе $Na_2S_2O_3$ из Na_2SO_3 и радиоактивной серы атом радиоактивной серы входит в молекулу, не обмениваясь с центральным атомом.

Основанием такого утверждения служат опыты по расщеплению $Na_2\check{S}SO_3$ гидролизом полученного из него тиосульфата серебра.

Во всех случаях носителем радиоактивности является двухвалентный атом $\check{S}$, а образующийся ион SO_4^{--} неактивен. Весь ход реакции рисуетя поэтому в следующем виде:

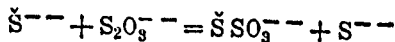


¹⁾ Модель $[X^-X_2]$ потребовала бы непрерывного и весьма быстрого обмена атомов между X^- и X_2 , что равноценно их объединению и эквивалентности; труднее исключить возможность обмена через промежуточный гидролиз молекулярного галогена.

Таким же подтверждением трудности обмена атома, находящегося в центральном положении, с изотопным ему атомом являются более поздние опыты Фогга и Либби⁴⁹. Авторы показали, что при пропускании сероводорода, содержащего радиоактивную серу, в раствор Na_2SO_3 в течение 36 час. при 100° не обнаруживается никакого обмена.

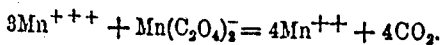
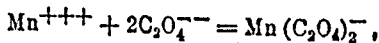
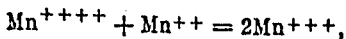
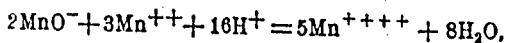
При пропускании H_2S через раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ при 100° в течение 23 час. можно было заметить некоторый, далеко не полный обмен.

Фогг и Либби объясняют трудность обмена тем, что обмен можно представить только в виде уравнения

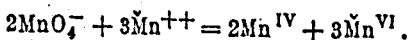


и что эта обменная реакция идет крайне медленно.

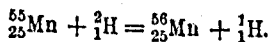
Чтобы закончить описание группы медленных реакций неорганических соединений, мы отметим работу Мильтона и Поллссара⁵⁰, сделанную в 1936 г. Применяя радиоактивный Mn в качестве индикатора, авторы изучили ряд обменных реакций, сопровождающих реакцию окисления перманганатом щавелевой кислоты, происходящую согласно Лаунеру и Гюсту по схеме:



Вводя в данную реакцию Mn , авторы получали распределение его между компонентами:



Работа производилась следующим образом. Радиоактивный марганец получался облучением обычного металлического марганца дейтонами в течение 45 мин.



Затем этот марганец растворялся и вводился в сернокислую соль марганца, в результате чего получался раствор MnSO_4 . Во всех изученных случаях одним из компонентов являлось соединение марганца, содержащего радиоактивную примесь, другим — обычно неактивное соединение.

Для изучения обменных реакций различного типа в каждом отдельном случае применялась особая методика приготовления компонентов реакции и их разделения. Измерения активности велись счетчиками для жидкостей по методу Ольсона, Либби и др. Результаты опытов показали следующее:

1. Никакого обмена не было обнаружено для реакций

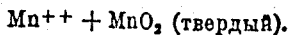
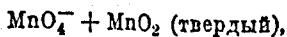
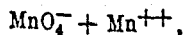


ТАБЛИЦА 11
Обменные реакции органических соединений

№ по пор.	Реакция	Агрегатное состояние	Температура	Характеристика обмена	Примечание	Автор
1	$\text{Br}_2 + \text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$	Жидкое	Комнатная	Нет обмена	Пары брома продвигались через жидкость	ЛИХФ ¹⁾
2	$\text{Br}_2 + \text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$	"	"	"		
3	$\text{Br}_2 + \text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$	"	"	"		
4	$\text{Br}_2 + \text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$	"	"	"		
5	$\text{Br}_2 + \alpha - \text{C}_{10}\text{H}_7\text{Br}$	"	"	"		
6	$\text{Br}_2 + \text{C}_6\text{H}_6\text{Br}_2$	"	"	"		
7	$\text{Br}^- + \text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$	"	"	"		
8	$\text{J}^- + \text{C}_2\text{H}_5\text{J}$	"	"	"	Рогинский и Гомштейн ³⁰	Рогинский и Гомштейн ³⁰
9	$\text{J}_2 + \text{C}_2\text{H}_5\text{J}$	В спиртах	При нагревании	"		
10	$\text{J}_2 + \text{C}_2\text{H}_5\text{J}$	В растворе	То же	"		
11	$\text{J}_2 + \text{CHJ}_3$	"	"	"	Гуллет, Шиффлет и Линд ³⁴	Гуллет, Шиффлет и Линд ³⁴
12	$\text{J}_2 + \text{CHJ}_3$	В спиртах	"	"		

№	Соединение	Состояние	Температура	Степень обмена	Пары HBr продувались через жидкость	ЛИХО
13	$\text{HBr} + \text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$	Жидкое	Комнатная	Нет обмена		
14	$\text{HBr} + \alpha - \text{C}_{10}\text{H}_7\text{Br}$	"	"	"		
15	$\text{HBr} + \beta - \text{C}_{10}\text{H}_7\text{Br}$	Расплав	60°	"		
16	$\text{AlBr}_3 + \text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$	Жидкое	- 21° — 33°	Полный		
17	$\text{AlBr}_3 + \text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$	"	- 30°	Частичный		
18	$\text{AlBr}_3 + \text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$	"	0—100°	Полный		Рогинский
19	$\text{AlBr}_3 + \text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$	"	0—100°	Неполный		и Брезнева ^{*)}
20	$\text{AlBr}_3 + \text{CHBr}_3$	"	Комнатная	Полный		
21	$\text{AlBr}_3 + \text{CH}_3\text{Br}$	"	"	"		
22	$\text{AlBr}_3 + \text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$	"	20—120°	Частичный	AlBr ₃ растворялся в жидкости	
23	$\text{AlBr}_3 + p - \text{C}_6\text{H}_4\text{Br}_2$	Раствор в бензоле	20—80°	"		
24	$\text{AlBr}_3 + \alpha - \text{C}_{10}\text{H}_7\text{Br}$	Жидкое	20—160°	"		Брезнева и Рогин- ский ^{*)}
25	$\text{AlBr}_3 + \beta - \text{C}_{10}\text{H}_7\text{Br}$	Расплав	60°	Почти нет		
26	$\text{AlBr}_3 + \text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$	Раствор в бензоле	20—80°	Частичный		
27	$\text{AlBr}_3 + \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Br}$	Жидкое	Комнатная	Полный		

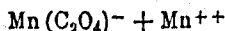
*) Данные Ленинградского института химической физики.

Продолжение табл. II

№ по пор.	Реакция	Агрегатное состояние	Температура	Характеристика обмена	Примечание	Автор
28	$AlBr_3 + CBr_4$	Жидкое	Комнатная	Полный	AlI_3 и $AlCl_3$ растворялись в жидкости	Брежнева и Рогинский
29	$AlI_3 + C_2H_5I$	"	"	Заметный		
30	$AlCl_3 + C_2H_5Cl$	"	"	"		
31	$FeBr_2 + C_2H_5Br$	"	"	"	Кристаллы бромидов помещались на некоторое время в $RBBr$	ЛИХФ
32	$FeBr_2 + C_6H_5Br$	"	"	"		
33	$Fe_3Br_8 + C_6H_5Br$	"	"	Хороший		
34	$MgBr_2 + C_6H_5Br$	"	"	Нет обмена	Кристаллы бромидов помещались на некоторое время в $RBBr$	ЛИХФ
35	$MgBr_2 + C_2H_5Br$	"	"	"		
36	$CdBr_2 + C_2H_5Br$	"	"	"		
37	$CdBr_2 + C_6H_5Br$	"	"	"	20—38°	
38	$ZnBr_2 + C_2H_5Br$	"	"	"		
39	$ZnBr_2 + C_6H_5Br$	"	"	"	20—80°	
40	$ZnBr_2 + \alpha - C_{10}H_7Br$	"	"	"	20—100°	
41	$ZnBr_2 + C_2H_5Br$	"	Комнатная	"	Комнатная	

42	$MnBr_3 + C_6H_5Br$	"	До 80°	"	"	Кристаллы брома помещались на неко- торое время в RBr	ЛИХФ
43	$MnBr_3 + \alpha - C_{10}H_7Br$	"	80°	"	"	"	
44	$HBr + C_2H_5Br$	"	Комнатная	"	"	"	
45	$SeBr_3 + C_2H_5Br$	"	"	"	Частичный	"	
46	$CaBr_2 + C_2H_5Br$	"	"	"	Нет обмена	Кристаллы брома помещались в жид- кость	ЛИХФ
47	$CaBr_2 + C_6H_5Br$	"	"	"	"	"	
48	$CaBr_2 + C_6H_{11}Br$	"	"	"	"	"	
49	$C_2H_5Br + C_2H_4Br_2$	"	"	"	"	"	Рогинский и Брежнев ³⁷
50	$C_2H_5Br + C_2H_{11}Br$	"	До 38°	"	"	"	
51	$C_2H_5Br + C_6H_5Br$	"	"	"	"	"	
52	$CH_3J + NaJ$	Спиртовый раствор	Комнатная	"	Частичный	Жидкости смешива- лись	
53	$CH_3CH_2CH_2J + NaJ$	То же	"	"	Почти нет	"	Юлнбургер, Топли
54	$CH_3CH_2J + NaJ$	"	"	"	"	"	
55	$CH_3J + NaJ$	Раствор в ацетоне	"	"	"	"	и Вайс ³¹
56	$NaJ + J_2$	Спиртовый раствор	"	"	Значитель- ный	"	
57	$CH_3 > CH_3 + NaJ$	"	"	"	Почти нет	"	
58	$(C_6H_5)_3PO_4 + P$	Жидкое	"	"	Нет обмена	"	Эрбахер и Филипп ³³

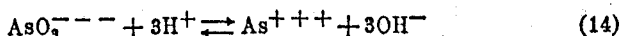
2. Быстрый и полный обмен был обнаружен только для реакции



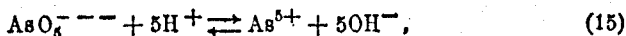
Не останавливаясь подробнее на результатах работы из-за отсутствия пока в печати более подробных сведений, отметим только полное согласие полученных Мильтоном и Полисаром данных с имевшимися ранее об отсутствии обмена между Mn^{++} и Mn^{+++} , а также MnO_4^- и Mn^{+++} . Отсутствие обмена лежит в основании употребления раствора KMnO_4 для облучения нейтронами с последующим извлечением радиоактивного марганца твердой двуокисью марганца.

К этой же группе медленных обменных реакций следует отнести и реакцию между трех- и пятивалентным мышьяком, изученную Вильсоном и Диккенсоном⁶¹. Применяя радиомышьяк, авторы показали, что при смешении радиоактивного As^{III} (AsO_3^{--}) с нерадиоактивным As^{V} (AsO_5^{--}) в щелочном растворе никакого обмена не происходит.

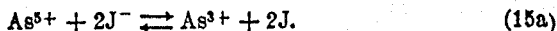
В случае если к кислому раствору прибавляется щод, реакция обмена начинает идти с измеримой скоростью. На этом основании авторы интерпретируют данное явление не как результат прямого обмена центральных атомов, а как следствие перезарядки ионов As^{++} и As^{+++} , в ничтожном количестве содержащихся в растворе, за счет равновесия



и



Щод при этом предположении действует как переносчик, ускоряя реакцию перехода



Резюмируя, можно сказать, что имеются два типа весьма быстрых обменных реакций. Во-первых, реакции, идущие через комплексообразование и связанные с равноценностью периферических атомов, и, во-вторых, — через отщепление от сложной группы простого иона в раствор. Второй тип реакций основан на полной равноценности простых ионов в растворе с поправкой на возможные задержки кинетики межсольватного обмена, к которым мы вернемся ниже.

Этому можно противопоставить весьма медленный обмен центральных заэкранированных атомов комплексов и групп, независимо от наличия и знака заряда комплекса, и медленность обмена типичных гомеоплярных молекул даже с сильно поляризованными молекулами. Пока не представляется возможным дать числовую характеристику кинетике большинства изученных медленных и быстрых реакций, и можно только попытаться наметить нижнюю и верхнюю границу. Так, если объяснить медленность обмена KJ с KJO_3 большой теплотой активации E , а не стерическим фактором, то E должно быть не меньше 50 000 кал/моль; напротив, для $\text{Br}_2 + \text{Br}^-$ и $\text{Cl}_2 + \text{Cl}^-$ верхняя граница E при тех же предположениях равна 10 000—12 000 кал/моль.

Мы перейдем теперь к обмену в органических молекулах. Сводка данных по этому вопросу приведена в табл. 11.

Данные табл. 12 в общем подтверждают правильность заключений, сделанных из рассмотрения табл. 10 и 11.

Действительно, совершенно отсутствует изотопный обмен брома между молекулами разных органических бромидов во всем интервале температур от 0° до температуры кипения соответствующей смеси. Совершенно очевидно, что в этом случае мы имеем дело с процессами, требующими многих десятков тысяч кал/моль. Также весьма медленно идет

в отсутствии актиничного света обмен между молекулой галонда (Cl_2 , Br_2 , J_2) и соответствующими галондопроизводными. Это же относится и к бромистому водороду.

Единственным исключением является система $\text{CH}_3\text{Br} + \text{HBr}$, для которой обмен идет быстро. Возможно в этом проявляется обычное для органической химии аномальное положение первого члена гомологического ряда.

Напротив, с AlBr_3 , способным образовывать комплексы, аналогичные неорганическим полибромидам, обмен происходит сравнительно легко, причем нетрудно заметить ряд простых закономерностей: так, обмен бромидов и нитридов жирного ряда в общем протекает значительно быстрее обмена ароматических бромидов и нитридов.

По мере усложнения радикала в пределах жирного ряда скорость обмена падает. Для бромистых этила и метила при разведении в них бромистого алюминия и последующем гидролизе последнего всегда наблюдается равнораспределение даже в случае, когда от момента разведения до гидролиза прошла 1—2 мин. и температура бромиды была значительно ниже нуля.

Напротив, бромиды ароматического ряда обменивают свой бром с бромистым алюминием с конечной, хотя и довольно значительной скоростью, и при комнатной температуре требуется несколько часов для достижения равнораспределения.

Для дибромидов и трибромидов жирного ряда картина вполне аналогична, причем, как показывают специальные опыты (табл. 12), обмениваются все галондные атомы данного соединения. В табл. 12 сопоставлены данные по обмену некоторых органических бромидов с бромистым алюминием, и получающиеся активности α сравнены с теоретически рассчитанными для обмена одного и обмена всех атомов.

Результаты сравнения вполне однозначны.

Значительно медленнее протекает обмен среди галондопроизводных ароматического ряда с атомами галондов в ядре. В этом случае при комнатной температуре не заметно никакого обмена, и требуется нагревание до 80—100° для обнаружения его в доступные для измерения сроки, что установлено для моно- и дибромбензола и для изомерных монобромидов нафталина. При более высоких температурах обмен делается заметным, но при этом начинают проявляться побочные реакции полимеризации и осмоления, катализируемые бромистым алюминием. Такое резкое различие в свойствах жирных и ароматических бромидов не является неожиданным поскольку в органической химии давно известна большая разница в химической подвижности брома в этих двух состояниях. Подтверждением правильности сделанных заключений являются опыты по обмену бромистого бензила. В этом случае бром находится в боковой цепи, и обмен оказывается полным при комнатной температуре.

С этими результатами интересно сопоставить литературные данные по обмену галондалкилов с ионами галондов в растворах. Этот случай изучался Гулетом, Шифлетом и Линдом³⁴ для системы $\text{CH}_3\text{J} + \text{KJ}$ в эфире и для ряда других нитридов — Юлиусбургером, Топли и Вайссом³⁵.

Для одного единственного случая $\text{CH}_3\text{J} + \text{J}^-$ имеется примерная оценка теплоты активации ($\approx 16,5$ ккал), хорошо согласующаяся с теоретическими оценками.

Для нас интересна связь между легкостью обмена и строением. Только CH_3J и $\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2\text{J}$ обмениваются легко, а остальные — весьма медленно. Аномальное поведение CH_3Br отмечалось уже выше в связи с обменом бромистого метила с бромистым водородом. Что касается $\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2\text{J}$, то здесь, повидимому, проявляется активизирующее действие двойной связи на находящийся рядом галонд. С этим можно сопоставить правила Михаэлиса и др. (см. хотя бы Hinrich, Theorien der organischen Chemie). Необходимо также отметить различия, существующие между галондными солями металлов различных групп по их способности обмена с органическими галондопроизводными и свободными галондами. В табл. 10 и 12 дан перечень изученных обменных реакций для целого

ТАБЛИЦА 12

Обмен брома двух- и трехзамещенных галондоалкилов с бромистым алюминием

Реакция	Активность галонидного алкила (в спиралах) α_{RBr_n}	Активность $AlBr_3$ после обмена α_{AlBr_3}	Количество брома в RBr_n в Σm_{RBr_n}	Количество брома в $AlBr_3$ в Σm_{AlBr_3}	Удельная активность α	Равнораспределение активности по m		
						$\frac{m_{AlBr_3}}{m_{RBr_n}}$ при обмене всех атомов Br в галонидном алкиле	$\frac{\alpha_{AlBr_3}}{\alpha_{RBr_n}}$	$\frac{m_{AlBr_3}}{m_{RBr_n}}$ при обмене одного атома в галонидном алкиле
$C_2H_4Br_2 + AlBr_3 \rightarrow$	86	0		0,3	282	—	—	—
$C_3H_6Br_2 + AlBr_3 \rightarrow$	65	0		0,24	270	—	—	—
Свидетель	—	34	—	0,12	282	—	—	—
$CHBr_3 + AlBr_3 \rightarrow$	107	57,6	2,6	1,16	49,6	0,45	0,54	1,35
$C_2H_4Br_2 + AlBr_3 \rightarrow$	76	47,1	1,5	1,09	43,2	0,72	0,62	1,43
$C_3H_6Br_2 + AlBr_3 \rightarrow$	95	60,2	1,8	0,86	70,0	0,47	0,62	0,95
Свидетель	—	21,3	—	0,15	142,0	—	—	—
$CHBr_3 + AlBr_3 \rightarrow$	1269	679	1,3	0,96	700	0,73	0,53	2,23
$C_2H_4Br_2 + AlBr_3 \rightarrow$	932	599	0,85	0,71	844	0,83	0,645	1,69
$C_3H_6Br_2 + AlBr_3 \rightarrow$	677	536	0,75	0,6	894	0,80	0,79	1,62
Свидетель	—	443		0,21	2110			

ряда систем, из которого можно сделать заключение, что для всех изученных галоидных солей одновалентных металлов: KBr , KCl , KJ , NaCl , NaBr , NaJ , AgCl , AgBr , AgJ и т. д. в обычных условиях проведения опыта не удалось заметить сколько-нибудь заметного обмена атомами галоида. То же можно отметить и для большинства изученных галоидных солей двувалентных металлов CdBr_2 , MgBr_2 , CuBr_2 , ZnBr_2 , MnBr_2 . Однако здесь мы уже сталкиваемся с некоторыми отклонениями. Так, для FeBr_2 получены данные, явно указывающие на наличие обмена при реакциях $\text{FeBrBr} + \text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$; $\text{FeBrBr} + \text{Br}_2$ и $\text{FeBrBr} + \text{HBr}$. Точно так же в условиях полного растворения бромистых цинка и марганца в смеси жидкого брома с абсолютным спиртом для обеих солей имеет место весьма медленный обмен с молекулярным бромом и совершенно нет обмена в тех же условиях с органическими галоидопроизводными.

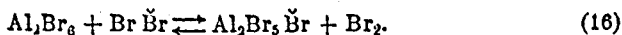
При переходе к галоидным солям металлов высшей валентности CeBr_3 , CeBr_4 , FeBr_3 мы находим полный обмен между атомами указанных галоидов, как с атомами Br_2 , так и с органическими галоидопроизводными жирного ряда. Интересно отметить, что способность обменивать свои атомы возрастает параллельно со способностью галогенидов служить катализаторами-переносчиками. Повидному, здесь, как и в случае бромистого алюминия, мы имеем дело с аномальной подвижностью атомов внутри решетки и в молекуле.

КИНЕТИКА ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА С БРОМИСТЫМ АЛЮМИНИЕМ

Мы упоминали уже о большой скорости обмена бромистого этила с растворенным в нем бромистым алюминием. Представлялось интересным исследовать кинетику этой реакции, лежащей в основе разработанного нами метода введения радиоактивного брома в органическую молекулу (см. ниже). Для этого требовалось в первую очередь значительно снизить скорость реакции. Это было достигнуто проведением реакции в сероуглеродном растворе²².

Подбирая для каждой температуры соответствующее разбавление, трудно подобрать скорость реакции, удобную для измерения.

Методика работы заключалась в следующем. Сперва путем обогащения облученного источником нейтронов ($\text{Be} + \text{Rn}$) бромистого этила готовился водный раствор бромистого калия. Раствор выпаривался досуха, выделившийся бромистый калий нагревался до температуры 120° для удаления адсорбированного бромистого этила и воды, затем KBr обрабатывался при нагревании хромовой смесью соответствующей концентрации, и выделяющийся Br_2 в токе азота медленно пропусклся при нагревании над слоем бромистого алюминия, тщательно очищенного дестилляцией. При этом радиоактивный бром входил в молекулу путем обменной реакции



Бромистый алюминий с примесью радиоактивного брома подвергался дополнительно перегонке и далее использовался для работы.

Радиоактивный бромистый алюминий и нерадиоактивный бромистый этил порознь растворялись в сероуглероде, доводились до желаемой температуры и быстро, при энергичном перемешивании сливались в сосуд, изображенный на рис. 10. Затем через определенный промежуток времени порция смеси выдавливалась воздухом через отводную трубку в делительную воронку с водой. При быстром встряхивании AlBr_3 гидролизывался и экстрагировался водой, чем достигалась закалка продуктов реакции. Затем бромной титровался азотнокислым серебром по Фольгарду, и радиоактивность осадка измерялась счетчиком Гейгера—Мюллера.

За исходную величину принималась удельная активность (т. е. отношение активности к массе брома) бромистого алюминия, находившегося во время реакции в растворе чистого сероуглерода. Очевидно, что удель-

ная активность при достижении равновесного распределения радиоактивных атомов брома α_∞ должна быть равна $\frac{\alpha_0 m_{\text{Br}, \text{Al}_2\text{Br}_6}}{m_{\text{Br}, \text{Al}_2\text{Br}_6} + m_{\text{Br}, \text{C}_2\text{H}_5\text{Br}}}$,

где α_0 — исходная удельная активность, $m_{\text{Br}, \text{Al}_2\text{Br}_6}$ — масса брома в бромистом алюминии, взятом для реакции, $m_{\text{Br}, \text{C}_2\text{H}_5\text{Br}}$ — то же в бромистом этиле.

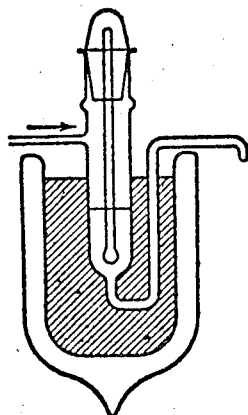
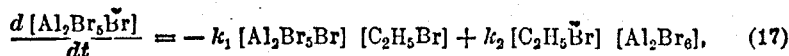


Рис. 10.

Легко показать, что функция $\rho = \frac{\alpha_t}{\alpha_\infty}$,

являющаяся мерой удаления системы от равновесия, обладает выгодным свойством — независимостью от радиоактивного распада, т. е. от расстояния во времени между моментом заделки и моментом измерения активности. Ввиду того что измерение активностей производилось за промежутки времени, малые по сравнению с периодом распада долгоживущих изотопов брома, все измерения могли считаться одновременными. Для примера приводим на рис. 11а и 11б функцию $\rho(t)$, найденную при двух опытах.

Естественно предположить, что реакция бимолекулярна и вполне обратима, т. е.



где в скобках заключено число молекул данного вещества в смеси.

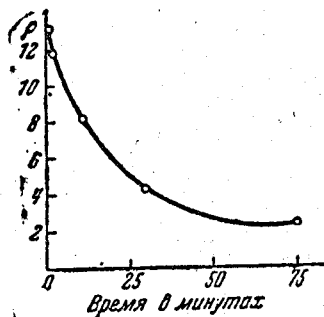


Рис. 11а.

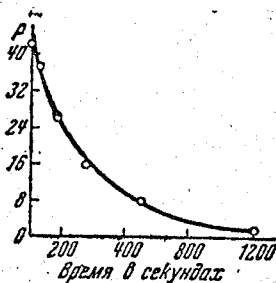


Рис. 11б.

Пренебрегая числом радиоактивных атомов как слагаемых и принимая термодинамический потенциал радиоактивных и устойчивых изотопов брома тождественным, из условий равновесия

$$\frac{d[\text{Al}_2\text{Br}_6\text{Br}]}{dt} = 0 \quad (18)$$

получаем

$$k_2 = 6k_1 = k. \quad (19)$$

Хотя реакция (17) бимолекулярна по механизму, но при ничтожной абсолютной концентрации Br ее ход во времени должен быть мономолекулярен как для прямого, так и для обратного процесса, так как концентрации $[\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}]$ и $[\text{Al}_2\text{Br}_6]$ постоянны.

Отсюда по известному правилу для кинетики приближения к равновесию реакции, обратимой и мономолекулярной в обоих направлениях, мы также вправе ожидать мономолекулярности, причем равенство (19) делает возможным подсчет k_1 и k_2 из наблюдаемой константы скорости приближения к равновесию.

Переходя от абсолютного числа меченых молекул к удельному числу, а затем к удельной активности ρ , наконец, в функции $\rho(t)$, получим

$$\rho(t) = (\rho_0 - 1)e^{-zt} + 1, \quad (20)$$

где

$$\rho_0 = \frac{\alpha_0}{\alpha_\infty}, \quad z = \frac{1}{6} k A_{Br} \quad \text{и} \quad A_{Br} = [C_2H_5Br] + 6 [Al_2Br_6],$$

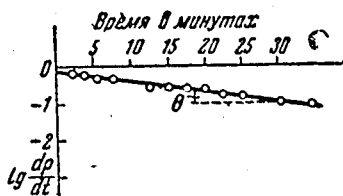


Рис. 12а.

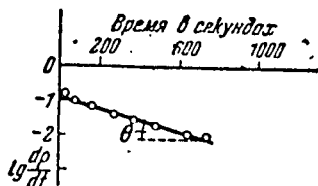


Рис. 12б.

откуда

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{1 - \rho_0}{z} e^{-zt} \quad (21)$$

и

$$\lg \left(\frac{d\rho}{dt} \right) = \lg \frac{1 - \rho_0}{z} - \frac{1}{6} k A_{Br} \lg e. \quad (22)$$

$\lg \left(\frac{dz}{dt} \right) = f(t)$ нанесены на рис. 12а и 12б, которые показывают хорошее согласие с высказанными предположениями, так как экспериментальные данные хорошо ложатся на прямую.

Очевидно, что

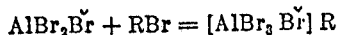
$$k = \frac{6 \lg \theta}{A_{Br} \lg e}. \quad (23)$$

Более подробная сводка опытов дана в табл. 13. Из этой таблицы и рис. 13 видны результаты исследования температурного коэффициента константы скорости реакции.

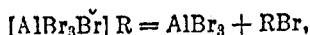
Энергия активации E , вычисленная из наклона прямой рис. 13 согласно уравнению $k = k_0 e^{-E/RT}$, оказывается равной 11000 ± 2000 кал, причем k_0 лежит между $3 \cdot 10^{-18}$ и $2 \cdot 10^{-13}$ сек $^{-1}$ молекул $^{-1}$ см 3 . k_0 , вычисляемое по Мельвил-Юзу⁵³, равно $3,66 \cdot 10^{-10}$. Из приведенных данных следует заключить, что стерический множитель лежит между 10^3 и 10^6 .

Описанные выше опыты показывают реальность применения радиоактивных галондов для кинетических измерений и тем самым открывают возможность исследования кинетических констант большой группы простых реакций.

Особого внимания заслуживает малая величина стерического фактора. Для изотопного обмена в нашем случае возможны 2 основных механизма: обмен через комплексообразование⁵⁴ по типу



и



и прямое замещение по схеме, сходной с отрицательным механизмом, предложенным Поляни.

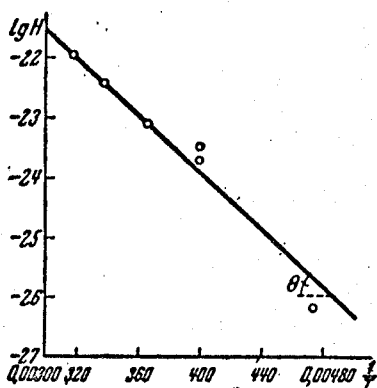


Рис. 13.

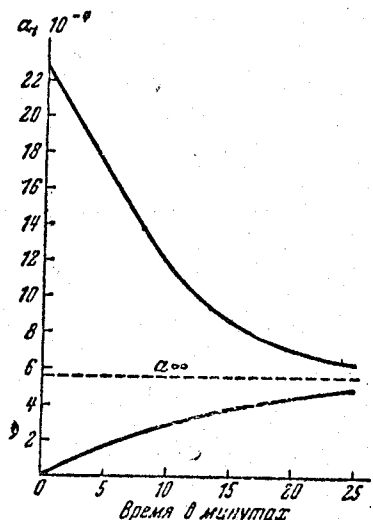


Рис. 14.

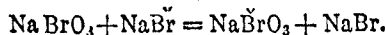
Ясность в этот вопрос могли бы внести измерения кинетики обмена в газовой фазе, которые для данной системы вполне выполнимы благодаря низким температурам кипения всех компонентов.

ОБМЕН БРОМНОВОТОКИСЛОГО НАТРИЯ С БРОМИСТЫМ НАТРИЕМ В ПЛАВАХ

Мы отмечали уже существование этой интересной реакции не только для броматнона, но и для реакции податиона с иодионом и хлоратиона с хлорионом.

Реакция броматнона была изучена подробнее.

Навеска бромистого натрия, предварительно нагретого до температуры бани, высыпалась в пробирку, содержащую бромат натрия, сразу после погружения последней в баню. Для ускорения достижения смеси температуры термостата бромат предварительно нагревался до 300°. В этих условиях плавление происходило через 5—10 мин, после чего плава размешивалась подогретой стеклянной палочкой, и отбиралась первая проба подогретой пипеткой. Отбор проб повторялся периодически, причем определялось содержание Br^- и BrO_3^- в плаве, что дает меру разложения. Одновременно определялась радиоактивность разделенных бромата и бромнона в отдельности, что дает меру обмена по схеме



(24)

ТАБЛИЦА 13

№ опыта	Темпера- тура в °C	Объем сероугле- рода V_{CS_2} в см ³	Масса брома в C ₂ H ₅ Br m_1 в г	Масса брома в AlBr ₃ m_2 в г	tgθ	$k = k_0 (V_{CS_2} + V_{C_2H_5Br})$ в см ³ /мол сек	lgk
19	42,2	40	2,10	0,62	$4,28 \cdot 10^{-3}$	$1,21 \cdot 10^{-23}$	<u>22,083</u>
18	3,3	40	2,10	0,78	$1,78 \cdot 10^{-3}$	$4,2 \cdot 10^{-23}$	<u>23,833</u>
4	21	40	9,88	0,64	$4,36 \cdot 10^{-3}$	$3,76 \cdot 10^{-23}$	<u>23,575</u>
17	0	25	7,35	0,53	$1,36 \cdot 10^{-3}$	$1,02 \cdot 10^{-23}$	<u>23,006</u>
7	0	32	10,5	0,89	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$8,74 \cdot 10^{-24}$	<u>24,942</u>
10	-23	2	31,5	0,73	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$2,37 \cdot 10^{-24}$	<u>24,375</u>
13	-23	25	7,35	0,60	$0,58 \cdot 10^{-3}$	$3,94 \cdot 10^{-24}$	<u>24,584</u>

На рис. 14 показано изменение со временем удельной активности NaBrO_3 (восходящая кривая) и NaBr (нисходящая кривая). Кроме того, нанесены значения α_∞ , вычисленные различными методами. Учитывая неточность эксперимента, сходжение можно считать удовлетворительным.

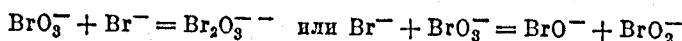
ИНТЕРПРЕТАЦИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ

Мы видели уже в предыдущем разделе, что прямой обмен центральных атомов анионов является весьма необычным процессом. Быстрое течение его в плаве обусловлено значительным повышением температуры, которое сделалось возможным только благодаря переходу от растворов к плавам.

Вряд ли сейчас мы могли бы представить себе детальный механизм обмена, но можно сформулировать основные возможности. Первая сводится к механизму удара, причем при столкновении с броматным быстрого иона Br^- последний так глубоко проникает в кислородную зону группы BrO_3^- , что делаются возможными перераспределение кислородных связей и перемена заряда и валентности у двух бромнонов. Пирамидальная форма группы BrO_3^- с атомами кислорода, расположенными по основанию пирамиды, и трехвалентным бромом на вершине⁴⁵ облегчает такую перегруппировку.

Реален ли такой вариант, пока трудно сказать.

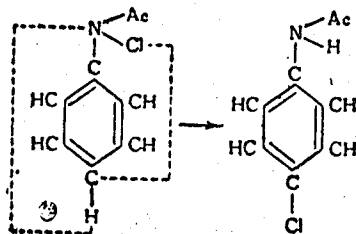
Второй возможный механизм связан с предварительным образованием одного из промежуточных соединений, например:



и т. п., которое, разрушаясь или вступая в обратную реакцию, обеспечивает обмен.

В ряду работ, изучавших кинетику и механизм химических реакций методом радиоактивных индикаторов, следует отметить работу Ольсона, Лонга, Портера и Гальфорда⁴² «Превращение ацетилхлораминобензола в присутствии радиоактивной хлористоводородной кислоты», в которой авторы пытались изучить механизм превращения ацетилхлораминобензола в *p*-хлорацетанилид.

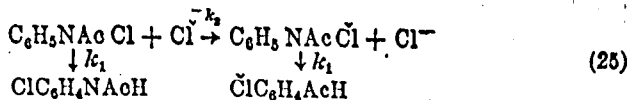
В этой работе было произведено изучение реакции превращения типа:



т. е. реакций, идущих по «Flip-Flor» механизму, которые представляют большой интерес и явились предметом многих изысканий. Применяя хлористоводородную кислоту, содержащую радиоактивный хлор в качестве катализатора данной реакции, авторам удалось, определив распределение радиоактивного хлора между компонентами, измерить скорости отдельных стадий и на основании их сделать выбор между рядом возможных механизмов, объясняющих такое превращение.

1. Согласно первому варианту превращение происходит без обмена хлора хлораминовой группы. Этот механизм отвергается, так как никакого уменьшения активности хлора в растворе в этом случае не происходило бы, что противоречит экспериментальным результатам.

2. Внутримолекулярное превращение сопутствует обмену хлора хлораминной группы. Схематически этот механизм авторами представляется следующим образом:



где k_2 — удельная скорость обмена и k_1 — удельная скорость превращения. Обозначая концентрации $\text{C}_6\text{H}_5\text{NacCl}$; $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{NacH}$; $\text{C}_6\text{H}_5\text{Nac}\check{\text{Cl}}$ и $\check{\text{Cl}}\text{C}_6\text{H}_4\text{NacH}$ через x , y , w и z и полагая, что начальная концентрация $\text{C}_6\text{H}_5\text{NacCl}$ равна a , начальная концентрация радиоактивного $\check{\text{Cl}}$ равна b , авторы пишут ряд дифференциальных уравнений для скорости:

$$\frac{dx}{dt} = k_1 x - k_2 (b - w - x), \quad (26)$$

$$\frac{dw}{dt} = k_2 (b - w - z) x - k_1 w, \quad (27)$$

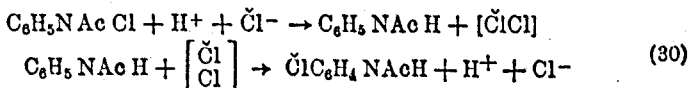
$$\frac{dy}{dt} = k_1 x, \quad (28)$$

$$\frac{dz}{dt} = k_1 w, \quad (29)$$

решая которые находят концентрацию радиоактивного хлора к моменту времени t .

Полученные таким расчетом значения примерно в 10 раз отличаются от экспериментальных данных (кривая 1, рис. 15).

3. Реакция протекает через промежуточное образование Cl_2 . Предполагая, что концентрация Cl_2 чрезвычайно мала и что не происходит никакого обмена, авторы представляют ход реакции следующим образом:



Обозначая, как и в предыдущем случае, концентрацию $\text{C}_6\text{H}_5\text{NacCl}$, $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{NacH}$ и $\check{\text{Cl}}\text{C}_6\text{H}_4\text{NacH}$ через x , y , z , они получают

$$-\frac{dx}{dt} = k_1 bx = \frac{dy}{dt} + \frac{dz}{dt}, \quad (31)$$

предполагая, что общая скорость образования хлоранилида должна быть равна скорости исчезновения хлорамина при постоянной и малой концентрации Cl_2 .

После решения дифференциальных уравнений скоростей реакции

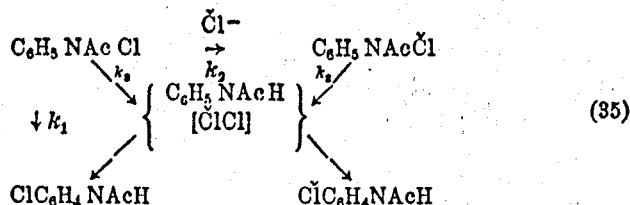
$$\frac{dx}{dt} = -k_1 bx, \quad (32)$$

$$\frac{dz}{dt} = k_1 (b - z) x, \quad (33)$$

$$\frac{dy}{dt} = k_1 zx \quad (34)$$

были найдены значения для концентрации радиоактивного хлоридона в растворе к моменту времени t . Результаты этих расчетов, изображенные на рис. 15 (кривые 2 и 3), также показали резкое расхождение с экспериментальными данными.

4. Последний разобранный авторами работы механизм заключается в том, что внутримолекулярное превращение и образование промежуточного хлора происходят одновременно



Предположив, как и прежде, что хлор не может накапливаться в растворе и что скорость химического распада хлорамина $\left(\frac{dx}{dt} + \frac{dw}{dt}\right)$ должна быть равна скорости, с которой образуется хлорацетанилид $\left(\frac{dy}{dt} + \frac{dz}{dt}\right)$, можно было написать для изменения концентраций дифференциальные уравнения следующего вида:

$$\frac{dx}{dt} = -k_1x - k_2x(b - w - z) - k_3bx, \quad (36)$$

$$\frac{dw}{dt} = k_2x(b - w - z) - k_2w - k_3bw, \quad (37)$$

$$\frac{dy}{dt} = k_1x + k_3(x + w)(w + z), \quad (38)$$

$$\frac{dz}{dt} = k_1w + k_3(x + w)(b - w - z). \quad (39)$$

Полагая концентрацию радиоактивных атомов хлора постоянной, авторы по методу Боденштейна получили следующие выражения для x и w :

$$x = ae^{-(k_1 + k_2b + k_3b)t}, \quad (40)$$

$$w = a[e^{-(k_1 + k_2b)t} - e^{-(k_1 + k_2b + k_3b)t}]. \quad (41)$$

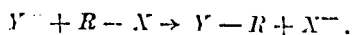
Расчет по этим уравнениям показал хорошее совпадение с экспериментальными данными (кривая 4 на рис. 15) при значении константы скорости, соответствующей $\sim 43\%$ внутримолекулярного превращения для реакции, идущей $\sim$ на 57% через образование промежуточного хлора.

Результаты всех расчетов и данных эксперимента представлены на рис. 16.

В более поздней работе Ольсону и Гальфорду⁵⁶ удалось однозначно показать, что подобные реакции превращения идут через промежуточное образование молекулярного хлора.

Последней обследованной в кинетическом отношении реакцией, идущей по механизму изотопного обмена, является чрезвычайно интересная реакция, изученная в небольшой работе Коудрей, Юза, Невела и Вильсона⁵⁷ о скоростях инверсии и замещения α -бромпропионовой кислоты в присутствии радиоактивного бромидона. Изучение механизма реакции превращения оптически деятельных соединений в сочетании с изучением их обменных реакций представляет большой интерес, так как позволяет подойти к расшифровке сложной реакции инверсии с двух сторон. Согласно развитой в последнее время теории реакции замещения, характеризующиеся присоединением отрицательного атома к насыщенному атому углерода со стороны, противоположной замещаемому атому,

неизбежно сопровождаются при таком замещении инверсией согласно следующей схеме:



Для проверки этой схемы была исследована реакция между α -бромпропионовой кислотой и бромистым литием в растворах ацетона при 22°. Исходя из бимолекулярности реакции, были получены константы скорости инверсии из уравнения

$$k_1 = \frac{1}{2} B \ln \frac{\alpha_0}{\alpha_t},$$

где B — концентрация $LiBr$, α_0 и α_t — углы вращения органической кислоты в начальный момент времени и ко времени t .

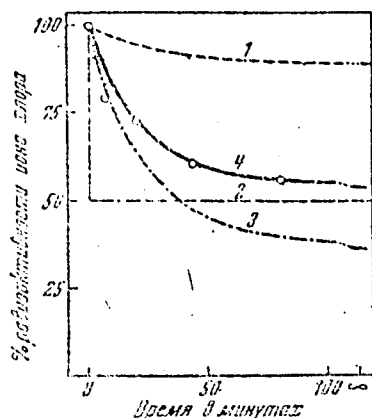


Рис. 15.

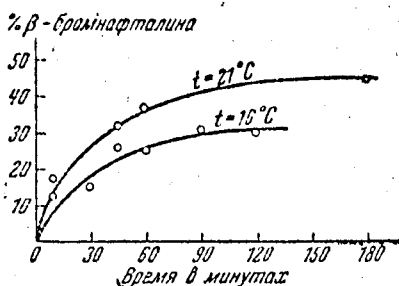
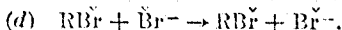
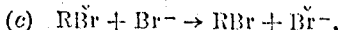
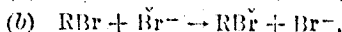
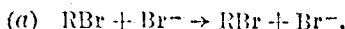


Рис. 16.

В этом случае обмен задается суммой бимолекулярных реакций (a) — (d) с одинаковой для каждой из них константой скорости k_E



Обозначая концентрацию $\check{B}r^-$ через x и исходя из того, что в течение реакции $[RBr] + [R\check{B}r] = [\check{B}r^-] + [Br^-] = B$, авторы получают

$$-\frac{dx}{dt} = k_E \{ [RBr] [\check{B}r^-] - [R\check{B}r] [Br^-] \} = k_E B (2x - \alpha_0), \quad (42)$$

откуда

$$k_E = -\frac{1}{2} B \ln \left(\frac{2x}{\alpha_0} - 1 \right). \quad (43)$$

Среднее значение $k_E = 5,15 \cdot 10^{-4}$ хорошо совпадает с значением k_1 для инверсии $= 5,24 \cdot 10^{-4}$.

На этом основании авторы делают заключение, что в изучаемой системе рацемизация α -бромпропионовой кислоты сопровождается обменной реакцией, идущей по отрицательному механизму Полинга (см. также 31).

МЕТОДИКА ВВЕДЕНИЯ РАДИОГАЛОИДОВ В ОРГАНИЧЕСКИЕ МОЛЕКУЛЫ

Для систематического применения радиоактивных изотопов обычных элементов в качестве индикаторов при химических и биологических исследованиях необходимо располагать простыми и удобными методами введения радиоактивных атомов в различные молекулы, так как таким путем мы получаем меченую молекулу, за перемещениями и обменом которой имеется возможность следить в дальнейшем.

При разработке этих методов приходится в первую очередь учитывать малые периоды распада большинства доступных исследователю радиоактивных изотопов, как правило, измеряемые минутами и часами. В соединении с высокими требованиями, предъявляемыми к однородности и чистоте реактивов при физико-химических исследованиях, это создаст специфические затруднения при использовании обычными препаративными приемами, которые для сложных молекул редко приводят к желаемому результату в столь небольшие промежутки времени. Трудности возрастают из-за малости количеств веществ, с которыми обычно приходится работать.

ТАБЛИЦА 14

Неизоморфность активности
при перегонке

Соединение	До перегонки	После перегонки
C_2H_5Br	40	38
C_3H_7Br	40	40
C_4H_9Br	24	24
$C_6H_{11}Br$	40	38

Задача была бы разрешена, если бы удалось приготовление (синтез) определенных соединений из исходных веществ, содержащих радиоактивный изотоп, заменить введением этого изотопа путем обмена в готовое соединение, содержащее в нужном месте соответствующий перадиоактивный изотоп. В этом случае при-

готовление исходного нерадиоактивного препарата и очистка его могут быть проведены заранее, и сложный синтез заменяется обменной реакцией (иногда с последующим разделением).

Для иолярных соединений, содержащих соответствующий элемент в виде простого иона, проще всего использовать реакции двойного обмена и замещения в растворах. Это — естественный путь для введения меченных металлорганических катионов и простейших анионов в соли. Для металлоидов, входящих в состав сложных комплексных ионов, можно использовать равноценность периферических атомов в симметричном ионе. При чередующемся образовании и распаде такого иона, как показали опыты Льюиса с псеввыми изотопами водорода и кислорода и наши опыты с комплексными ионами галоидов типа X^- , это обстоятельство обеспечивает полный обмен.

Для гомеополарных соединений в качестве отправной точки можно пытаться использовать изложенные выше данные о легкости обмена галогена переносчиков с галогеном органической молекулы (табл. 12).

Наличие обмена и захват галоидопронизводными радиоактивного изотопа был доказан изложенными выше опытами; однако для использования обмена в препаративных целях было существенно убедиться в конституционном характере связи X с радикалом молекулы и в отсутствии побочных реакций, загрязняющих продукт.

Для доказательства прочности захвата радиоактивного брома молекулой и первичного характера его связи с радикалом проводилась многократная перегонка галоидалкилов, содержащих X после освобождения от AlX_3 гидролизом, промыванием и сушкой. Ни в одном случае не наблюдалось различий в активности разных продуктов разгонки, превосходящих разброс данных, обычный для применявшейся методики. Также никогда не наблюдалось снижения удельной активности после многократной перегонки.

Последнее иллюстрируется данными табл. 14.

Далее, изучались возможности извлечения Вг и 3RBr адсорбентом Al_2O_3 и возможность вымывания Вг растворителем из полученного органического соединения, содержащего Вг (в нашем случае — спиртом). Опыты эти проводились следующим образом. К одной порции $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ прибавлялось на 30 мин. 3 г Al_2O_3 , к другой на то же время приливался $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. По истечении 30 мин. встряхивания Al_2O_3 отфильтровывался, промывался, сушился, и затем измерялась активность как $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$, так и Al_2O_3 .

ТАБЛИЦА 15

Соединение	$\alpha_{\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}}$ до адсорбции и вымывания	α после адсорбции и вымывания	$\alpha_{\text{Al}_2\text{O}_3}$	$\alpha_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}$	$\alpha_{\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}}$ после опытов
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$	112	114	0	2	233
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$	112	110	—	0	230
Свидетель	81	—	—	—	240

Из другой порции (табл. 17) при температуре в 38° отгонялся $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$, после чего также измерялась активность как $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$, так и $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Из результатов опытов видно, что ни адсорбция Вг, ни вымывание его спиртом не имеют места.

Диаметрально противоположные результаты дают химические реакции, типичные для связанного атома R — Вг. Ниже приведены результаты опытов по прокаливанию RBr с металлическим натрием с последующим измерением активности образовавшегося NaBr (натролиз) (табл. 16). Расхождение с активностью свидетеля в некоторых случаях объясняется малыми абсолютными количествами VgBr , полученными после не полностью прошедшего разложения, и вытекающими отсюда большими ошибками при измерении активности.

ТАБЛИЦА 16

Соединение	Активность RBr до обмена	Активность NaBr после обмена	Соединение	Активность RBr до омыления	Активность NaBr после омыления
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$	326	300	$\text{C}_2\text{H}_{11}\text{Br}$	580	605
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$	—	534			
Свидетель	—	1300	Свидетель	680	—

Такие же данные, показывающие наличие Вг после разложения RBr среди образовавшихся ионов брома, были получены и при омылении $\text{C}_2\text{H}_{11}\text{Br}$ 50% раствором КОН. И в этом случае бром, отщепляемый в виде HBr , имеет нормальную активность (табл. 18).

Кроме перечисленных опытов, ставились наблюдения для проверки отсутствия захвата брома органической молекулой, не содержащей галогена. Ни в одном случае (C_6H_6 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{I}$) не наблюдалось никакого захвата.

Изложенные опыты свидетельствуют о конституционной связи радиоактивного брома в виде $C-Br$. Вместо с доказанной выше конституционной связью Br в $AlBr_3$ (т. е. $Al-Br$) это делает обязательной схему реакции обмена, описанную выше.

Известно, что, катализируя целый ряд процессов в органической химии, $AlCl_3$ остается в неизменном виде в конце реакции. Так, при реакциях бромирования не происходит замены Cl на Br в $AlCl_3$, что касается $AlBr_3$, то также только в очень немногих случаях известны факты частичного образования $SVBr_4$ из SCl_4 под действием $AlBr_3$. С другой стороны, полученные нами результаты свидетельствуют о большой подвижности атомов Br в решетке $AlBr_3$ и о большой скорости обменных реакций. Это заставило нас проверить возможность обмена между бромом бромистого алюминия и атомами других галогенов Cl и J . Поставленные в этом направлении опыты по обмену $AlBr_3-Br$ с подпадами показали, что в наших условиях работы при комнатной температуре и сравнительно небольших экспозициях (порядка 20 мин.) обмена между Br и J не происходит (табл. 17).

ТАБЛИЦА 17

Соединение	Активность до обмена α_{RX} (в спирали)	Активность после обмена с $AlBr_3$	Количество $AlBr_3$ в г	Удельная активность. α_{AlBr_3}
C_2H_5J	1	22	0,10	220
C_2H_5J	16	86	0,27	319
Свидетель	—	80	0,21	380
C_2H_5J	0	636	0,33	1930
Свидетель	—	424	0,21	2100
CH_3J	1	66	0,28	230
Свидетель	—	45	0,20	225

В отношении Cl мы получили совершенно иные результаты, показавшие наличие обмена между $AlBr_3-Br$ и Cl различных хлорированных соединений (табл. 18), хотя, судя по наличию обмена в наших условиях, скорости этого значительно меньше скорости обмена бромистого алюминия с алифатическими бромидами. Таким образом бром бромистого алюминия легко обменивается на атом более легкого галогена (хлора) и не обменивается на атом более тяжелого рода.

ТАБЛИЦА 18

Соединение	α_{RX} (в спирали)	α_{AlBr_3} после обмена	m_{AlBr_3}	α_{AlBr_3}
CCl_4	49,6	72	0,28	257
Свидетель	—	172	0,27	639
CCl_4	42,4	437	0,28	1550
Свидетель	—	424	0,21	2110
$CHCl_3$	0	4	0,20	13
$CHCl_3$	7,1	7	0,36	19
Свидетель	—	45	0,20	225

Общность полученного результата проверялась опытами с $AlCl_3Cl$ и AlJ_3J , которые получались обменом $AlCl_3$ и Al_3J с CCl_4 и JJ . Обмен AlJ_3J с C_2H_5J и $AlCl_3Cl$ с C_2H_5Cl протекает весьма быстро, причем и в этом случае галогид, захваченный органическим соединением, связан конституционно.

Критерием чистоты галогидалкилов, содержащих $\bar{X}$ и полученных по нашему методу, может служить полная бесцветность полученного продукта и сохранение нормальной температуры кипения. Это дает основание считать полученный $R\bar{X}$ примерно столь же чистым, как и исходный RX .

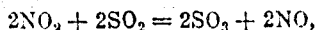
Обменная методика введения $\bar{X}$ в молекулу весьма удобна для галогидопроизводных жирного ряда. Единственным ее недостатком в этом случае является обмен со всеми галогидными атомами ди- и полипроизводных.

Для галогидопроизводных ароматического ряда, содержащих галогид, связанный с углеродным атомом ароматического ядра, метод мало пригоден из-за медленности обмена и наличия побочных реакций, загрязняющих продукт. Вероятно, можно распространить этот метод и на галогидарилы, подобрав надлежащие кинетические условия и, возможно, заменив $AlBr_3$ переносчиком с менее резко выраженной способностью катализировать реакции полимеризации и крекинга. В этом же направлении следует искать методов избирательного замещения галогенов в молекуле, содержащей несколько одинаковых, но неравноценных стерически атомов. Для таких случаев, как одновременное наличие первичного, вторичного и третичного галогена у галогидалкилов или одновременное присутствие орто- и пара-брома в бензольном ядре (и т. д.), можно ожидать заметных различий в скоростях замещения различных атомов и на этом строить методику избирательного замещения определенного атома.

ПРИМЕНЕНИЕ К ИЗУЧЕНИЮ МЕХАНИЗМА КАТАЛИЗА

Модельный опыт по каталитическому переносу

Для объяснения различных случаев гомогенного и гетерогенного катализа в химии весьма часто прибегают к предположению о действии катализатора путем переноса. Так, принимается, что NO_2 ускоряет окисление SO_2 путем попеременного расходования одного из атомов кислорода на окисление сернистого газа с последующим окислением излучившегося NO в NO_2 за счет кислорода воздуха



и т. д.

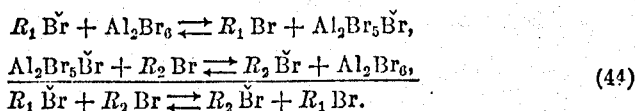
Аналогичным образом, по мнению большинства авторов, действуют активные окислы типа MnO_2 при каталитическом окислении CO , галогидные соли алюминия при галогидировании, нитриды железа в аммиачном синтезе и т. д.

Однако ни в одном случае до сих пор не удавалось доказать реальность этого механизма ускорения.

Обменные реакции бромистого алюминия дают возможность осуществить такой каталитический перенос в весьма наглядном и чистом виде.

Действительно, в присутствии бромистого алюминия должен идти весьма быстрый обмен бромом между любыми алифатическими бромидами за счет независимого обмена брома бромистого алюминия с бромом каждого из них в отдельности, вплоть до достижения одинаковой удельной активности $B\gamma$ для всех трех соединений нашей сложной системы.

Схематически это может быть изображено уравнениями:



Колебания α в опыте 3 происходят из-за малых активностей. В других опытах со средними значениями активностей (от 20 до 100) колебания меньше, что вытекает из статистического характера радиоактивного распада. Последний столбец таблицы содержит сумму активностей всех компонентов, вычисленную по свидетелю, т. е. по активности исходного радиоактивного органического бромидов.

Расхождение чисел двух последних столбцов этой таблицы объясняется тем, что измеряемая активность в этих опытах была велика и измерения со велись в нелинейной области счетчика Гейгера-Мюллера без поправок на нелинейность, в то время как та же истинная активность после реакции распределялась между тремя компонентами, что приводило при счете активности к меньшим просчетам. Этим и объясняются большие значения чисел последнего столбца.

Опыты, проведенные с системами $C_2H_5Br + CHBr_3$ и $C_2H_5Br + C_2H_5I$, привели к аналогичным результатам.

Доказав, что каталитическое ускорение реакции (44) протекает по рассмотренной схеме, мы сводим вопрос о механизме этого ускорения к вопросу о механизме обмена бромистого алюминия с компонентами этой реакции.

ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА ДЕЙСТВИЯ БРОМИСТОГО АЛЮМИНИЯ ПРИ ИЗОМЕРИЗАЦИИ ГАЛОИДОПРОИЗВОДНЫХ

Все основные гипотезы о механизме действия катализаторов могут быть сведены к трем основным группам. К первой принадлежат гипотезы, рассматривающие катализ как результат своеобразных и специфических деформаций, испытываемых молекулой реагирующего вещества в контакте с катализатором без каких-либо определенных химических или хемосорбционных взаимодействий. К такой трактовке гетерогенных каталитических реакций склоняется ряд современных исследователей. Вторая группа гипотез сводит катализ к некоторому химическому взаимодействию молекул компонентов реакции с молекулами гомогенного катализатора или поверхностью гетерогенного катализатора. В результате этой реакции образуются промежуточные продукты присоединения, которые, реагируя дальше, дают конечные вещества. Частным случаем этой схемы является гипотеза, не претендующая на универсальность, которая пытается свести определенные частные случаи катализа к промежуточному образованию ненасыщенных форм за счет передачи одного из атомов катализатора (или поверхности его) компоненту реакции для ускорения процесса, идущего недостаточно быстро непосредственно между компонентами. Промежуточная ненасыщенная форма быстро возвращается в исходное устойчивое состояние путем присоединения недостающего атома при химической реакции со вторым компонентом, и далее эта последовательность этапов может повторяться любое число раз (см. 43).

Выбор между этими гипотезами можно сделать, пользуясь методом искусственных радиоактивных индикаторов. Особенно удобны для этого реакции галогенов и их производных, ускоряемые галлонидными соединениями алюминия. Для того чтобы такое исследование было выполнимым, необходимо, чтобы изотопный обмен катализатора со всеми компонентами реакции, содержащими галоген, шел медленнее катализа и чтобы не было возможности осуществления этого обмена косвенным путем. Иными словами, убедителен только непосредственный обмен.

Результаты изучения обменных реакций, составленные в табл. 10 и 12, дают в этом отношении ценные указания. Так например, из таблицы ясно, что к реакциям галонидирования на AlX_3 метод этот не применим, поскольку и свободные галогены, применяемые для галонидирования, и галогеноводороды, образующиеся в качестве продукта реакции, и без катализа весьма быстро обмениваются изотопно с соответствующими солями алюминия, и можно было бы только пытаться уловить количественную разницу в скоростях нескольких весьма быстрых процессов.

Значительно благоприятные условия для каталитической изомеризации ароматических галоидопроизводных, которые обмениваются медленно с AlX_3 и практически вовсе не обмениваются с HX и X_2 . По ряду экспериментальных соображений из нескольких возможных систем была выбрана реакция изомеризации α -бромнафталина в β -бромнафталин. Реакция эта без катализатора, даже в условиях повышенной температуры и длительных экспозиций, совершенно не идет. Катализатор же хлористый алюминий или в нашем случае бромистый алюминий прекрасно ее ускоряет как при непосредственном внесении в α - $C_{10}H_7Br$, так и в сероуглеродных растворах.

Одновременно с этим из наших данных по обмену вытекала медленность реакции изотопного обмена $AlBr_3$ с α - $C_{10}H_7Br$, что удовлетворило поставленной нами задаче изучения обмена при реакции изомеризации.

α - $C_{10}H_7Br$ готовился непосредственным бромированием чистого нафталина. Добавляя к бром у бромировании радиоактивный изотоп, нетрудно ввести Br в состав молекулы.

Была принята следующая схема опыта: α -бромнафталин (иногда соответственно β -бромнафталин) растворялся в сероуглероде, раствор помещался в термостат заданной температуры и затем к нему добавлялся $AlBr_3Br$ заданной активности. Периодически отбирались пробы, из которых $AlBr_3Br$ вымывался водой а α - и β -бромнафталины отгонялись при температуре 281° и разделялись дробной кристаллизацией, после чего измерялась активность всех компонентов реакции. Предварительно с обычным бромистым алюминием была обследована кинетика этой реакции. Результаты одного из таких опытов приведены на рис. 16, где по оси абсцисс отложено время, по оси ординат — количество β -бромнафталина в %.

Пересчет данных по рациональным уравнениям показывает, что реакция эта следует первому порядку, стремится к состоянию равновесия, в котором отношение α - и β -форм по нашим данным не может сильно отличаться от единицы. Реакция имеет довольно значительный температурный коэффициент скорости, соответствующий энергии активации E около 11 000 кал. Тот же порядок и близкое значение E имеет и обратная реакция. Эти результаты дают отправные данные для сравнения со скоростью обмена и для подбора подходящих условий проведения эксперимента.

Перейдем к опытам по обмену при каталитической реакции.

Типичные данные двух экспериментов приведены в табл. 22.

ТАБЛИЦА 20

Р е а к ц и я	α_{AlBr_3} до реакции	α_{AlBr_3} после реакции	α_∞	$\alpha_\alpha = C_{10}H_7Br$	$\alpha_\beta = C_{10}H_7Br$	Время
$\alpha - C_{10}H_7Br + AlBr_3Br$	361	627	221	8,5	26	2 ч. 30 м.
$\alpha - C_{10}H_7Br + AlBr_3Br$	275	180	52	6,1	5,8	5 мин.

Таблицы и графики показывают с очевидностью, что обеднение катализатора радиоактивным бромом и накопление последнего в продукте реакции происходят значительно медленнее, чем сам катализ. Это еще более наглядно показано на рис. 17, на котором нанесены резуль-

таты параллельного и одновременного измерения скоростей изомеризации и обмена ¹⁾.

Из графика ясно, что и в начале и в конце реакции содержание Br в продукте изомеризации, который полностью образовался при участии бромистого алюминия, во много раз меньше, чем в катализаторе. Активность β-бромнафталина, правда, несколько возрастает во времени реакции, но далеко не доходит до соответствующей равнораспределению.

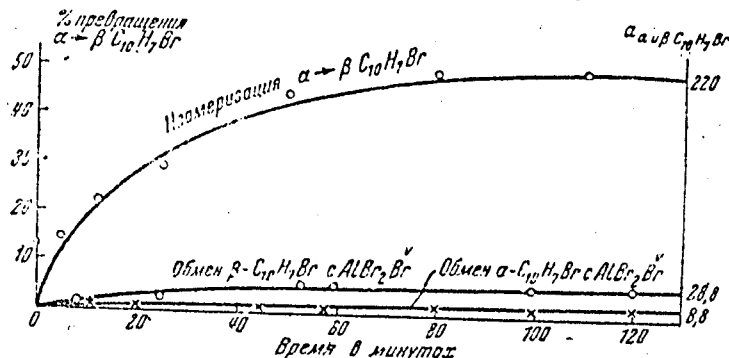


Рис. 17.

Совершенно сходная картина получается при проведении изомеризации β-бромнафталина в α-бромнафталин.

Приведем также для иллюстрации результаты опытов по изомеризации α-бромнафталина, содержащего радиоактивный Br над нерадиоактивным AlBr₃, в β-форму (табл. 21).

ТАБЛИЦА 21

Реакция	α -C ₁₀ H ₇ Br до реакции	α -C ₁₀ H ₇ Br после реакции	β -C ₁₀ H ₇ Br после реакции	α -AlBr ₃ после реакции	α_{∞}
α -C ₁₀ H ₇ Br + AlBr ₃	1323	1271	1062	140	1020
α -C ₁₀ H ₇ Br + AlBr ₃	2490	2300	2010	130	2250

В этом случае к концу процесса активность катализатора оказывается не превышающей 5—10% общей активности.

Почти полное отсутствие обмена при катализе заставляет совершенно отбросить возможность катализа по типу переноса, так как в этом случае естественно ожидать равнораспределения Br между AlBr₃ и обоими органическими соединениями. Также мало вероятно и схема присоединения.

¹⁾ Данные графика взяты из опыта, в котором превращение $\alpha \rightarrow \beta$ -C₁₀H₇Br достигает 50% за время, равное 60 мин.; равнораспределение активности в этих условиях должно быть равным 220. Поэтому значения 50% для превращения и 220 для α приняты на графике в качестве предела для соответствующих кривых.

Как было показано выше, при образовании комплексных ионов и продуктов присоединения атомы, находящиеся в периферической сфере, как правило, полностью обезличиваются. Следовательно, и в нашем случае, если бы катализ шел по схеме $AlX_3 \cdot X^{(2)} R_1 \rightarrow AlX_3 \rightarrow X^{(2)} R_2$, то мы вправе были бы рассчитывать на полноту обмена. Поэтому остаются деформационные варианты, либо схемы промежуточных соединений (типа $AlBr_3 - R_1 - X$).

МЕЖСОЛЬВАТНЫЙ ОБМЕН

Смешивая растворы какого-нибудь вещества в двух растворителях друг с другом, мы должны в конечном итоге получить равномерное распределение растворенного вещества по всему объему растворителя. Однако по очевидно, что это распределение во всех случаях достигается микроскопических составляющих, т. е. что для любой пары растворителей однородные сольваты растворенного вещества в равновесии заменяются смешанными сольватами с пропорцией молекул каждого из растворителей, задаваемой соотношениями их количеств. Но даже если такое распределение соответствует минимуму свободной энергии системы, возникает вопрос о времени, потребном для установления такого перераспределения, т. е. о кинетике межсольватного обмена.

Если в действительности такой межсольватный обмен, точнее, образование смешанных сольватов, происходит медленно, то должны наблюдаться задержки в достижении смесью ее нормального устойчивого состояния, и, следовательно, свежее приготовленная смесь не должна быть тождественна по физическим и химическим свойствам длительно хранившейся.

Можно предположить, что гистерезис при образовании смешанных сольватов будет наблюдаться тем легче, чем больше энергии сольватации и чем более химический характер имеет связь растворителя с растворенным веществом.

Если бы скорость некоторой химической реакции в двух исходных растворителях была существенно различна, то в случае сохранения в смеси индивидуальных сольватов мы вправе были бы ожидать различий в скоростях их реагирования, идущих параллельно с различиями в скорости для исходных чистых растворителей. В обычных условиях это может сказаться в небольших искажениях кинетических кривых по сравнению с кинетическими кривыми смеси, приведшей к окончательному равновесию. Если, однако, растворенное вещество в одном из исходных растворов содержит примесь искусственного радиоактивного изотопа, то можно надеяться обнаружить сохранение индивидуальных сольватов по неравномерному распределению радиоактивности в первой и последующих порциях.

В качестве исходного материала были взяты спиртовые и водные растворы бромистого натрия и в некоторых случаях бромистого калия, причем опыты велись по следующей схеме:

1. Приготавливались две навески галлоидной соли; одна, не содержащая радиоактивного изотопа, другая — с определенным содержанием последнего.

2. Одна из них растворялась в воде; другая — в абсолютном этиловом спирте, и затем оба раствора смешивались при некоторой температуре и оставлялись в таком виде на определенное время.

3. Отмеривалось несколько разных порций азотнокислого серебра (определенной концентрации), слегка подкисленного азотной кислотой, причем количество серебра, заключающегося во всех порциях, было эквивалентно суммарному содержанию галлоида в растворе.

4. Далее, проводился ряд последовательных осаджений галлоидной соли серебра с быстрым отфильтровыванием осадка. Полученные 3—4 осадка обрабатывались методом, описанным в одной из статей авторов этого обзора⁶⁹, после чего промерялось относительно содержание в них радиоактивного галлоида. В табл. 22 приведены типичные резуль-

таты таких измерений, когда растворителем, содержащим радиоактивный галлонд, была вода.

ТАБЛИЦА 22

В 50 см³ C₂H₅OH растворены 1,1 г NaBr.
 В 10 см³ воды растворены 0,25 г NaBr.
 Взяты 4 порции 0,3 NAgNO₃ по 10 см³ и подкислены 3,0, 2,0 и 1,0 см³; последняя порция не подкислялась.
 Время 10 мин., t = -31°.

№ опыта	Активности четырех последовательно осажженных осадков в AgBr				Отношение $\frac{\alpha \text{ № 1}}{\alpha \text{ № 2}}$	Отношение $\frac{\alpha \text{ № 1}}{\alpha \text{ № 4}}$
	$\alpha \text{ № 1}$	$\alpha \text{ № 2}$	$\alpha \text{ № 3}$	$\alpha \text{ № 4}$		
13	255	225	150	140	1,3	2,0
2	480	300	283	210	1,6	2,3
1	475	248	160	135	1,9	3,75

Результат этих опытов вполне однозначен; первая порция содержит ненормально повышенное содержание радиоактивного галлонда.

В табл. 23 приведены аналогичные данные для случая, когда примесь радиоактивного брома содержалась первоначально в спиртовом растворе. И в этом случае вывод совершенно однозначен. Первая порция осадка содержит ненормально малые количества радиоактивного галлонда. Интересно отметить, что различия между второй и последующими порциями, вообще говоря, весьма незначительны; исключительно представляют опыты, проводимые при низкой температуре (табл. 22).

ТАБЛИЦА 23

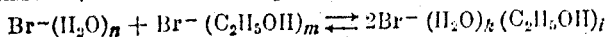
В 50 см³ C₂H₅OH растворено 1,2 г NaBr.
 В 10 см³ воды растворены 0,25 г NaBr.
 Взяты 4 порции 0,3 NAgNO₃ по 10 см³ и подкислены 3,0, 2,0 и 1,0 см³ 4 N HNO₃; последняя порция не подкислялась.
 Время 10 мин.

№ опыта	Активности четырех последовательно осажженных осадков AgBr				Отношение $\frac{\alpha \text{ № 1}}{\alpha \text{ № 2}}$	Отношение $\frac{\alpha \text{ № 1}}{\alpha \text{ № 4}}$
	$\alpha \text{ № 1}$	$\alpha \text{ № 2}$	$\alpha \text{ № 3}$	$\alpha \text{ № 4}$		
3	75	140	125	145	0,53	0,53
7	140	225	213	247	0,62	0,59
22	85	120	118	125	0,66	0,65

Описанные выше опыты можно было объяснить только запаздыванием во времени межсольватного обмена при значительных различиях в скоростях осаждения осадка AgBr из водных и спиртовых растворов.

Повидимому, следует предположить, что здесь мы имеем дело с новым кинетическим эффектом. Один возможный механизм его рисуется в следующем виде:

1. При смешении в условиях невысоких температур и энергичного перемешивания быстро наступает равномерное распределение алкоголятов и сольватов, но обмен между алкогольатами гидратами брома



[прямо или через обмен со свободными молекулами H_2O и гидратами $(\text{H}_2\text{O})_r(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_s$] вовсе не происходит или происходит не сразу, а в течение некоторого промежутка времени.

2. Гидраты $\text{Br}-(\text{H}_2\text{O})$ быстрее реагируют с гидратами Ag^+ , чем это делают алкогольаты Br^- . Если такая картина верна, то эффект должен сохраняться измеримое время и исчезать при длительном стоянии раствора и, возможно, при повышении температуры.

Проверка полностью подтвердила это предположение. Через 60 мин. выдерживания смеси при комнатной температуре отношение $\frac{\alpha \text{ № } 1}{\alpha \text{ № } 2}$ и $\frac{\alpha \text{ № } 1}{\alpha \text{ № } 4}$ еще не достигает единицы. При нагревании смеси до температуры кипения спирта обмен идет много быстрее, хотя выравнивание достигается только после двух часов кипячения (табл. 24).

ТАБЛИЦА 24

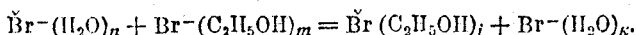
№ опыта	t°	Время в мин.	$\frac{\alpha \text{ № } 1}{\alpha \text{ № } 2}$	$\frac{\alpha \text{ № } 1}{\alpha \text{ № } 4}$
9	17	60	1,2	2,8
10	78	60	1,1	1,2
12	78	120	1,0	1,0

Это подтверждает правильность нашего толкования. Заметим далее, что межсольватный обмен сильно ускоряется кислотами. Из прочих особенностей явления отметим, что оно значительно ослаблено и даже не имеет места для разбавленных растворов.

Пока преждевременно подвергать более подробному разбору открытое нами явление. Несомненно, что здесь мы имеем дело с новым и весьма интересным

эффектом, который без методики радиоактивных индикаторов мог остаться неизвестным еще долгие годы. Сейчас еще трудно, представляется ли медленность межсольватного обмена общее явление или она зависит от особенностей системы спирт—вода, являющейся аномальной и в других отношениях.

Весьма желательна проверка медленности межсольватного обмена другими независимыми методами, в первую очередь по запаздыванию установления окончательных значений физических констант, чувствительных к сольватации. Если в равновесии индивидуальные сольватные оболочки сохраняются в неизменном виде без образования смешанных слоев, то этот опыт не даст положительного результата, так как обмен будет идти по схеме



Если же устойчивое состояние соответствует смешанным оболочкам, то можно надеяться обнаружить изменение физических свойств.

ПРИМЕНЕНИЕ ИСКУССТВЕННЫХ РАДИОАКТИВНЫХ ИНДИКАТОРОВ К ИЗУЧЕНИЮ САМОДИФФУЗИИ

В течение долгого времени господствовала мысль о том, что явление диффузии может быть изучено только в том случае, если мы наблюдаем за различными веществами, диффундирующими друг в друга, и что наблюдение за движением молекул одного типа невозможно в силу их полной идентичности⁶⁰. Известно, однако, что применение радио-

активных элементов в качестве индикаторов позволило Хевзини⁶¹ и ряду других исследователей⁶² детально изучить процесс самодиффузии для ряда систем, показав при этом, что скорости самодиффузии, определяемые коэффициентами диффузии D , резко отличаются при переходе от одной системы к другой и из одного состояния в другое. Большинство этих измерений проводилось для системы свинец — радиоактивный изотоп свинца, как наиболее удобной и доступной для изучения. Возможность определения присутствия радиоактивных элементов в ничтожных количествах позволила измерить такие малые коэффициенты диффузии, как 10^{-13} см² день⁻¹. Кроме того, сравнение коэффициента диффузии золота в свинец, $D = 5 \cdot 10^{-13}$ см² день⁻¹ с коэффициентом самодиффузии свинца $D = 10^{-10}$ см² день⁻¹ позволило Хевзини и Зейту сделать ряд интересных заключений о природе диффузии⁶³, вытекающих из различия сил связи между диффундирующим атомом и окружающими его соседними атомами. С этой точки зрения становится понятным, что D золота, атомы которого значительно слабее связаны со свинцом, больше D свинца, между атомами которого связь прочнее.

Развитию работ по самодиффузии, естественно, сильно расширилось с открытием искусственной радиоактивности, так как к имеющимся радиоактивным элементам Pb, Bi, U и др. прибавилась фактически вся периодическая система элементов. Применения радиоактивного изотопа брома, Хевзини измерил скорость самодиффузии Br — в AgBr, и, наконец, в последнее время была сделана работа по изучению самодиффузии золота Загребским.⁶⁴

Наноса на пластинку золота, облученную нейтронами, тонкий слой перерадиоактивного золота, автор подвергал образцы нагреву при соответствующей температуре и затем, растворяя с поверхности слой золота в смеси азотной и соляной кислот, определял количество проникших в поверхностный слой атомов радиоактивного золота.

Проведенные при различных температурах опыты показали следующие значения коэффициентов диффузии:

°C	D см ² день ⁻¹
800	$1,3 \cdot 10^{-7}$
850	$5,0 \cdot 10^{-7}$
1000	$1,1 \cdot 10^{-5}$

Эти данные хорошо согласуются с упомянутой выше схемой Хевзини — Зейта.

ПРИМЕНЕНИЕ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Мы остановимся еще на одном чрезвычайно важном применении искусственных радиоактивных элементов в качестве индикаторов, а именно на применении в аналитической химии. Мы уже упоминали о различии в скоростях обмена между ароматическими и алифатическими галондопроизводными с бромистым алюминием. Это различие можно использовать для определения характера связи и местоположения галонда в органических галондопроизводных, что может оказаться существенным при проведении сложных синтезов. Подтверждением могут служить приводимые ниже опыты.

Сменялись бромид жирного ряда с бромидом ароматического ряда и к смеси прибавлялся радиоактивный бромистый алюминий. Через определенный промежуток времени бромистый алюминий выделялся, бромиды отделялись друг от друга, и замерялась их активность.

Результаты (табл. 25) показали, что равнораспределение активности происходило только между бромидами жирного ряда и бромистым алюминием, и при этом совершенно отсутствовал обмен с бромбензолом. Об этом свидетельствует нулевая активность монобромбензола. Таким образом, зная начальное количество и начальную активность

бромистого алюминия и измерив, далее, активность бромистого алюминия после обмена, можно рассчитать количество брома, связанного с алифатическим углеродом.

ТАБЛИЦА 25

Соединения	α_{AlBr_3} до реакции	α_{AlBr_3} после реакции	$\alpha_{\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}_2}$ и $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}_2$	$\alpha_{\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}}$
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Br} + \text{C}_6\text{H}_5\text{Br} + \text{AlBr}_3 \rightarrow$	500	150	130	0
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}_2 + \text{C}_6\text{H}_5\text{Br} + \text{AlBr}_3 \rightarrow$	340	80	78	0

Пока нельзя утверждать, что все органические гамма-излучающие вещества будут вести себя подобным образом, но здесь явно намечается возможность создания быстрого аналитического метода, могущего найти практические применения. Интересные возможности намечаются для применения радиоэлементов в аналитической химии неорганических веществ.

Разделяя количественно платину, иридий и золото, содержащиеся в смеси искусственно-радиоактивного изотопа, Эрбахер и Филиппи⁴⁵ легко определили по излучению количество золота, остающееся в платине, при обычном методе весового разделения этих металлов посредством осаждения форматов натрия с последующим растворением в царской водке и осаждением H_2O_2 в щелочной среде. При помощи счетчика измерялась активность нерастворенной части облучавшейся золотой пластинки и отдельных осадков, полученных при разделении. Осадки были сначала уплотнены и равномерно распределены по соответствующей поверхности так, чтобы толщина слоя была равна толщине нерастворившейся пластинки золота. Все осадки обнаруживали период полураспада, соответствующий нерастворенной (контрольной) золотой пластинке, равный 70 час.

После того как авторы смогли при помощи радиоизотопа как индикатора сделать заключение относительно распределения радиоизотопа при разделении, можно было, учитывая результаты разделения аналитическим путем, получить полное представление о природе отдельных осадков.

Исходя из этих опытов, авторы пришли к такой картине разделения Pt от Au.

Под действием H_2O_2 (после отделения Ir) сначала выпадает большая часть золота без платины, затем меньшее количество золота и некоторое количество Pt, причем часть золота, однако, все еще остается в растворе, и только последующее осаждение посредством формата натрия осаждает остаток золота вместе с платиной.

Таким образом применение искусственно-радиоактивного золота в качестве индикатора показало, что для количественного разделения металлургического золота и платины нужно очень осмотрительно пользоваться различной их способностью к восстановлению, и указало на существенные недостатки одного из принятых методов этого разделения.

ПРИМЕНЕНИЕ К БИОХИМИИ

Искусственно-радиоактивные изотопы отличаются ценной способностью сохранять несмываемые следы своего происхождения и прямо отмечать свое присутствие в сколь угодно сложных системах. Это открывает увлекательные возможности изучения путей и скоростей движения медикаментов, продуктов питания и ядов в живом организме.

Из изложенного выше ясно, что изучение механизма химических реакций методом искусственных радиоактивных индикаторов дало возможность обнаруживать и изучать микроэффекты, связанные с передвижением отдельных атомов и не поддающихся обнаружению самыми тонкими физико-химическими методами исследования. Поэтому, естественно, мысль исследователей направилась в сторону применения этой методики к изучению процессов, протекающих в живом организме.

Мы остановимся здесь на двух таких работах Хевени и его сотрудников по изучению фосфорного метаболизма у животных⁶⁶ и растений.⁶⁷

Употребляя радиоактивный изотоп фосфора ^{32}P в качестве индикатора, вводимого в виде фосфата в организм мыши, Хевени и Шивид исследовали распределение усвоенного фосфата в организме животного путем измерения активности отдельных отпрепарированных органов. Параллельно в течение месяца периодически измерялось количество радиофосфора в продуктах выделения. Результаты такого исследования показали, что наибольшее количество фосфора задерживается в костях и наименьшее — в почках мыши. Пересчет активности на сухое вещество показал, что по интенсивности усвоения, отнесенной к 1 сухой единице связанного фосфора, расположение тех же органов существенно иное.

Это ясно из нижеприведенной таблицы, в которой дана сводка полученных результатов, причем в первом столбце приведены значения для свежескопированных частей в % от суммарной активности и во втором — удельные активности в условных единицах, пересчитанные на сухой вес.

Моча (сумма за 30 дней)	26,3	
Экскременты (сумма за 30 дней) . .	31,8	
Печень и мозг	0,5	14,7
Почки и селезенка	0,2	18,2
Печень	1,7	13,9
Кровь	0,4	1,8
Скелет	24,8	2,8
Мышцы и жир	17,4	7,4

Конечно, такая характеристика распределения ^{32}P по органам и тканям в физиологическом отношении весьма несовершенна, но она открывает путь для детального изучения превращений фосфора в организме животного. Ничто не препятствует постановке сходных исследований с галлоидом, серой и катионами основных интересующих физиолога металлов.

Применяя тот же метод исследования, Хевени с сотрудниками удалось показать, вводя в растение через питательную среду радиоактивный фосфор, что атомы фосфора, входящие в состав основной ткани растения, весьма легко вступают в изотопный обмен с P , поступающим из корневой системы. На основании проведенных опытов авторы приходят к заключению, что перемещение радиофосфора по стеблю и листьям растения (кукурузы) происходит через внутренний обмен атомов фосфора, а не путем прямой диффузии или подъема вместе со столбом воды.

Работа Хевени и Шивиды по метаболизму фосфора у животных вызвала живейшие отклики в специальной литературе. Группа голландских исследователей продолжила их в сторону сравнения скорости усвоения и распределения фосфора у здоровых и рахитичных мышей⁶⁸.

Имеются и другие попытки развития этих работ в сторону физиологии нормального и больного организма.⁶⁹

Очевиден большой принципиальный интерес этих опытов, открывающих новую широкую область исследования в биохимии и биологии.

ЗАКЛЮЧИТЕЛЬНЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ

За 3 года, протекавшие с появления первых работ по искусственным радиоактивным индикаторам, намечались основные направления их применения в химии и смежных дисциплинах. Несмотря на исполноту и

отрывочность данных, неизбежные в столь новой области, уже сейчас ясны большие и разнообразные перспективы новой методики в изучении механизма химических превращений, природы растворов, скорости и механизма передвижения вещества в живом организме, в разработке аналитических методов и т. д.

Все эти задачи вполне осуществимы при современных методах обнаружения и получения искусственных радиоактивных веществ, и надо пожелать, чтобы советские исследователи возможно шире и быстрее вводили в свои лаборатории новую методику искусственных радиоактивных индикаторов.

ЛИТЕРАТУРА

1. I. Curie et Joliot, *Nature* **133**, 201, 1934; *C. R.* **198**, 257, 1934.—
2. Amaldi, Fermi, Rosetti, Segro, *Nuovo Cimento*, **50**, 442, 1934; Amaldi и др., *Proc. Roy. Soc.*, **149**, 522, 1935; Meitner u. Hahn, *Naturwissen.*, **24**, 158, 1936; *Ann. d. Physik*, **29**, 246, 1935. См. Усехи физич. наук, XIV, 933, 1934; М. Корсунский. *Нейтрон*.—3. Rutherford, *Bakerian Lecture*, *Proc. Roy. Soc.*, **97**, 394, 1920.—4. Резерфорд. Современная алхимия. Усехи физич. наук, XIX, 18, 1938.—5. Lawrence a. Cooksey, *Phys. Rev.*, **50**, 1131, 1936; см. Усехи физич. наук, XVIII, 527, 1937.—6. Cork a. Thornton, *Phys. Rev.*, **51**, 59, 1937.—7. Rosen, *Phys. Rev.*, **53**, 392, 1938.—8. Ф. Жолио, Доклад на Менделеевском чтении, 1937 г.—9. Parkinson, Herb, Bernet a. Mc. Cobben, *Phys. Rev.*, **53**, 672, 1938.—10. Обзорная литература по искусственной радиоактивности и ядерным реакциям: Курчатов, Ядерные реакции; Алиханов и Алиханьян, Усехи физич. наук, XV, 281, 1935.—
11. Livingston a. Bethe, *Review of Modern Physics*, **9**, 158, 1936.—
12. Nammias, *Phys. Rev.*, **52**, 666, 1937.—13. Hewes a. Panneth, *Z. anorg. allg. Chem.*, **82**, 323, 1913; *Monatsch.*, **34**, 1401, 1913; Jolly, *Phil. Mag.* **17**, 760, 1909.—14. O. Hahn u. Miller, *Z. Elektrochem.*, **29**, 189, 1923; *Naturwissenschaften*, **113**, 1924.—15. Спичин, *ЖФХО*, **49**, 357, 1917.—
16. Fajans u. Beckerath, *Z. phys. Chem.*, **97**, 487, 1921; Fajans u. Richter, *Ber.*, **48**, 700, 1915.—17. Erzbacher, *Z. phys. Chem.*, **156**, 135, 142, 1931; **163**, 196, 215; **166**, 23, 1933.—18. Wolf u. Riehl, *Angew. Chem.*, **45**, 400, 1932; *Strahlentherapie*, **49**, 159, 1931.—19. Tammann, *Z. Elektrochem.*, **38**, 530, 1932; *Arch. f. Eisenhüttenkunde*, **6**, 293, 1933.—20. В. Т. Хлопин, *Z. anorg. allg. Chem.*, **143**, 97, 1925; Основы химии, 9-е издание, 1927 г.—21. L. Impre, *Z. angew. Chem.*, **43**, 875, 1930; *Z. phys. Chem.*, **A 153**, 57, 1931.—22. В. Никитин, Труды ГРН, **1**, 76, 1930. Chlorin u. Nikitin, *Z. anorg. Chem.*, **166**, 311, 1927.—23. Ehrenberger, *Bioch. Z.*, **164**, 183, 1925; **172**, 19, 1926; Hoffmann, *Angew. Chem.*, **44**, 481, 1931.—
24. Panneth, *Radioelements as Indicators*, Mc Grow and Hill, 1928.—
25. O. Hahn, *Applied Radiochemistry*, Cornell Univ. Press, 1936.—26. А. Патер, Радиоактивные индикаторы и их применение, 1936 г.—27. G. Hertz, *Z. f. Physik*, **B 91**, 811, 1934.—28. Urey, Huffman, Thode a. Fox, *J. Chem. Physics*, **5**, 856, 1937; Вродский, Тяжелый кислород, Усехи химии, 1937.—29. Gross a. Arcus, *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 591, 1935.—
30. Roginski a. Gopstein, *Phys. Z. d. Sovjetunion*, **7**, 672, 1935.—
31. Juliusburger, Topley a. Weiss, *J. Chem. Physics*, **3**, 437, 1935; Hughes, Juliusburger, Masferman, Topley a. Weiss, *J. Chem. Soc.*, 1525, 1935.—32. Hewes a. Chievitz, *Nature*, **135**, 754, 1935.—33. Erbacher u. Philipp, *Ber.*, **69**, 893, 1936.—34. Hullet, Shifflet a. Lind, *J. Am. Chem. Soc.*, **58**, 535, 1936.—35. Buch-Andersen, *Z. Phys. Chem.*, **B 32**, 237, 1936.—36. Olson, Porter, Long a. Halford, *J. Am. Chem. Soc.*, **58**, 19, 1936.—37. Брежнева, Рогинский и др., *Ж. физич. химии*, **8**, 849, 1936.—38. Zagubsky, *Phys. Z. d. u. Sovjetunion*, **12**, 1937.—39. Livingston a. Bethe, *Review of Modern Physics*, **9**, 158, 1936; Алиханов и Алиханьян.—40. Geiger u.

- Müller, Phys. Z., **30**, 489, 1929. Курчатов, Селинов, Неме-
 нов, Вестник радио- и рентгенологии, 1936. — 41. Trost, Z. Phys., **105**,
 399, 1937. — 42. Olson, Libby, Long a. Halford, J. Am. Chem. Soc.,
58, 1313, 1936. — 43. Trost, Z. Phys., **100**, 549, 1936. — 44. Рогинский,
 Применение радиогалондов в качестве химических индикаторов. —
 45. Scillard a. Chalmers, Nature, **134**, 402, 1934. — 46. Panneth
 a. Frey, Nature, **135**, 820, 1935. — 47. Erbacher u. Philipp, Z. Phys.
 Chem., **176**, 169, 1936. — 48. Erbacher u. Philipp, Z. Phys. Chem.,
179, 263, 1937. — 49. Vogge a. Libby, J. Am. Chem. Soc., **59**, 2474,
 1937. — 50. Milton a. Polissar, J. Am. Chem. Soc., **58**, 1372, 1936. —
 51. Wilson a. Dickenson, J. Am. Chem. Soc., **59**, 1197, 1937. —
 52. Брежнева, Рогинский, Ж. физич. химии, **10**, 2, 367, 1937. —
 53. Moelwynn a. Hughes, Kinetics of Chemical reaction in solution. —
 54. Коновалов, ЖРФХО, **30**, 12, 1898, **31**, 1020, 1899. — 55. Zacharea-
 sen, Phys. Rev., **37**, 103, 1931. — 56. Olson, Halford, J. Am. Chem. Soc.,
59, 9, 1613, 1937. — 57. Cowdrey, Hughes, Nevell, Wilson, J.
 Amer. Chem. Soc., **209**, 1938. — 58. 20 лет теории катализа в Советском
 союзе, Сборник Математика и естествознание в СССР, 1938. —
 59. Брежнева, Рогинский, Ж. физич. химии, **9**, 2, 1937. —
 60. Maxwell, Theory of heat, p. 301. — 61. Hevesy u. Panneth,
 J. anorg. Chem., **82**, 323, 1913; Groh u. Hevesy, Ann. Physik, **63**, 85,
 1920. — 62. Seith u. Laird, Z. Metallkunde, **24**, 193, 1932. — 63. Hevesy
 u. Seith, Z. Elektrochem., **37**, 528, 1931. — 64. Zagrubskij, Phys. Z.
 Sovietunion, **12**, 118, 1937. — 65. Эрбахер и Филипп, Успехи химии,
 V, 3, 1936. — 66. Hevesy a. Shievith, Nature, **136**, 754, 1935. —
 67. Hevesy, Linderston, Long a. Olson, Nature, **137**, 66, 1936. —
 68. Soltan, Wertenstein, Dols, Jansen, Sizoo, Barendregt,
 Proc. Roy. Acad. Amst., **40**, 597, 1937; Nature, **141**, 76, 1938. — 69. Arbon
 e corp., Arch. Intern. physiolog., **45**, 32, 1932; Nature, **139**, 836, 1105, 1937;
 Hahn u. Hevesy, Arch. Physiol., **77**, 143, 1937. — 70. Hevesy, Ber.,
53, 410, 1920; Z. Elektrochem., **26**, 151, 1920.