

## ВЫДЕЛЕНИЕ $n$ -ДЕЙТЕРИЯ ИЗ НОРМАЛЬНОГО ДЕЙТЕРИЯ ПУТЕМ АДСОРБЦИИ

Б. Н. Зимогляд, Ю. П. Благой, Г. Г. Жуль

Водород и его изотопы представляют собой двухкомпонентные системы, состоящие из  $o$ - и  $n$ -модификаций, отличающихся термическими, оптическими, магнитными и некоторыми другими свойствами.

Задача выделения  $o$ - $H_2$  в последние годы была решена [1—4], но не существует удовлетворительной методики получения чистого  $n$ -дейтерия. Что же касается известных хроматографических разделений, то они носят пока лишь аналитический характер [5].

Методы, которые применялись для обогащения водорода  $o$ -модификацией, например, термодиффузионный, ректификационный или адсорбционный [1—6], могут быть в принципе использованы для выделения  $n$ -дейтерия. На фоне известных методов разделения водорода и его изотопов на  $o$ - и  $n$ -модификации высокими коэффициентами разделения отличаются адсорбционные методы, и поэтому они являются, по-видимому, наиболее перспективными [3, 4].

Нами обнаружен эффект избирательной адсорбции  $n$ -дейтерия из нормального дейтерия на окиси алюминия для хроматографии при 20,4° К и изучена зависимость обогащения адсорбата  $n$ -модификацией от степени заполнения поверхности. Весьма большая величина эффекта (адсорбционный коэффициент разделения на модификации  $s^{D_2} = 1,9 \pm 0,1$ ) побудила использовать его для получения  $n$ -дейтерия, чему посвящена данная работа.

Экспериментальная методика аналогична ранее использованной для получения  $o$ -водорода [4], т. е. обогащение адсорбата  $n$ -модификацией достигается как за счет избирательной адсорбции  $n$ -дейтерия, так и за счет разделения в процессе десорбции. Установка, подготовка адсорбентов, режим адсорбции и анализ дейтерия на содержание модификации описаны в [3, 4], причем использован тот же образец адсорбента, на котором проводилась серия измерений III работы [3]. Образец охлаждался до 20,4° К в атмосфере дейтерия, затем в динамическом режиме относительное содержание  $n$ -дейтерия в адсорбате  $x$  увеличивалось до значения соответствующего созданию равновесного монослоя ( $\sim 49\%$ ). Далее в определенном температурном режиме осуществлялась фракционная десорбция, во время которой отбирались пробы для анализа. Определение относительного содержания  $n$ -модификаций в дейтерии выполнялось по разности давлений насыщенных паров нормального дейтерия и дейтерия изомерного с точностью  $\pm 1\%$ . Зависимости давления насыщенного пара  $p_s$  от доли  $n$ -дейтерия в жидком дейтерии при разных температурах аппроксимировались линейными функциями, коэффициенты которых определялись значениями  $p_s$  для нормального и равновесного дейтерия, взятыми из [7].

Теория предсказывает экспоненциальный характер температурной зависимости коэффициента разделения водорода и его изотопов на  $o$ - и  $n$ -модификации при адсорбции [8], [9]. Можно считать для исследуемого случая, что процессы взаимодействия поверхности твердого тела с дейтерием обратимы, поскольку хемосорбцией можно пренебречь [10]. Именно в силу обратимости в некотором, вероятно, грубом приближении температурная зависимость коэффициента разделения при десорбции аналогична зависимости для адсорбции. Это лучше выполняется для разделения дейтерия на  $o$ - и  $n$ -модификации, так как скорость его конверсии значительно меньше, чем для водорода [4]. Экспоненциальная температурная зависимость коэффициента разделения предполагает значительную чувствительность степени обогащения к особенностям десорбции.

Эти положения проверялись в двух сериях опытов (А и В), отличающихся десорбционным режимом. В случае А весь процесс десорбции форсировался за счет подвода внешнего тепла в адсорбционную систему. Десорбция заканчивалась при-

близительно за 4 мин., а содержание  $n$ -дейтерия в последних 80 см<sup>3</sup> при нормальных условиях адсорбата составляло ~ 70%.

В опытах серии В десорбция начиналась одноминутной откачкой без дополнительного нагревания. Далее процесс формировался подводом внешнего тепла, что после 4 мин. нагревания также приводило к полной десорбции. В случае режима В концентрация в последней фракции десорбированного газа, объем которой при нормальных условиях 80 см<sup>3</sup>, составляла ~ 90%.

Полученные результаты качественно согласуются с вышеизложенными соображениями, поскольку в соответствии с теорией [8] меньшей средней по массе десорбированного газа температуре при режиме В отвечает более высокое обогащение дейтерия  $n$ -модификацией.

Количественный анализ экспериментальных данных по разделению при десорбции может быть, по-видимому, проведен на основе уравнения Рэлея

$$\ln \frac{m_0}{m_1} = \int_{x_0}^{x_1} \frac{dx}{x-y}, \quad (1)$$

где  $x$  и  $y$  — равновесные доли  $n$ -дейтерия в адсорбате и в газовой фазе соответственно,  $m_0$ ,  $m_1$  — массы (или объемы при нормальных условиях) адсорбата в начальный момент, когда  $x = x_0$  и при  $x = x_1$ .

Связь между  $x$  и  $y$  определяется соотношениями

$$s = \frac{x/(1-x)}{y/(1-y)} \quad (2)$$

и

$$s = \frac{2}{3} \exp \left\{ \frac{l(l+1)\hbar^2}{2kIT} - \frac{E_1^l - E_0^0}{kT} \right\} + \frac{1}{3} \exp \left\{ \frac{l(l+1)\hbar^2}{2kIT} - \frac{E_0^l - E_0^0}{kT} \right\}, \quad (3)$$

где  $I$  — момент инерции  $D_2$ ,  $l$  — квантовые вращательные числа, а  $E_1^l$ ,  $E_0^l$ ,  $E_0^0$  — соответствующие вращательные уровни энергетического спектра  $o$ - $n$ -модификаций в поле адсорбента. Уравнение (3), взятое из работы [8], справедливо для температурного уровня жидкого водорода, однако, поскольку адсорбция выше критической точки мала, оно может быть в некотором приближении использовано для описания всего процесса обогащения. К сожалению, аналитическое интегрирование уравнения (1) при использовании (3) в общем случае не может быть выполнено, однако при  $s = \text{const}$ , что имеет место, если десорбция проходит при постоянной температуре и коэффициент разделения не зависит от степени заполнения поверхности адсорбатом, аналитическое решение не представляет трудностей. В этом случае, если вся десорбция осуществляется, например, при 20,4° К, то из приведенных уравнений следует, что содержание  $n$ -дейтерия в последних 80 см<sup>3</sup> газа должно составить  $93 \pm 1\%$ . В общем виде задача может быть решена графическим интегрированием после измерения температурной зависимости коэффициента разделения.

Достигнутые результаты обогащения нормального дейтерия  $n$ -дейтерием превосходят ранее известные, но не исчерпывают возможностей методики, так как более высокое относительное содержание  $n$ -дейтерия может быть достигнуто за счет увеличения  $m_0/m_1$  и уменьшения температуры десорбции. Перспективны, по-видимому, хроматографические методы, в частности хроматографические.

Авторы выражают искреннюю благодарность В. К. Белозерову и А. М. Пшисухе за активную помощь при выполнении работы.

#### ВЫВОДЫ

1. На основе эффекта избирательной адсорбции  $n$ -дейтерия на окиси алюминия для хроматографии разработан способ получения в одностадийном процессе дейтерия, содержащего до 90% и более  $n$ -модификации.
2. В результате анализа факторов, влияющих на разделение модификаций при фракционной десорбции, обнаружены возможности совершенствования методики.

Физико-технический институт  
низких температур  
Академии наук УССР

Поступила  
10.VIII.1966

#### ЛИТЕРАТУРА

1. C. M. Cunningham, D. S. Chapin, H. L. Johnston, J. Amer. Chem. Soc., 80, 2382, 1958.
2. В. Н. Григорьев, Канд. дисс. Киевский гос. ун-т, 1963.
3. Ю. П. Благой, Б. Н. Зимогляд, Г. Г. Жунь, Ж. физ. химии, 41, 205, 1967.
4. Б. Н. Зимогляд, Ю. П. Благой, Г. Г. Жунь, Ж. физ. химии, 40, 2871, 1966.
5. В. J. Naubach, D. White, J. Phys. et phys.-chem. biol., 60, 97, 1963.