

ФОТОХИМИЧЕСКОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ ИЗОТОПОВ Н И D В СМЕСИ $H_2CO - D_2CO$ МЕТОДОМ ИЗОТОПНОЙ ФИЛЬТРАЦИИ

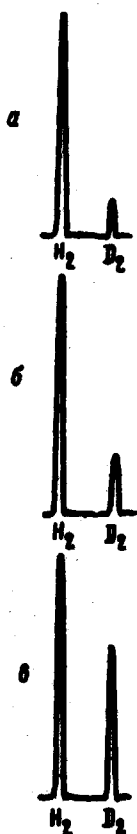
Н.М.Бажин, Г.И.Скубневская, Н.И.Сорокин, Ю.Н.Молин

Методом изотопной фильтрации проведено разделение изотопов Н и D при фотолизе смеси $H_2CO - D_2CO$. Изменения в соотношении продуктов H_2/D_2 соответствуют ожидаемому: продукты реакции обогащаются тем изотопом, который отсутствует в содержимом кюветы фильтра.

Данная работа демонстрирует принципиальную возможность фотохимического разделения изотопов с помощью метода изотопной фильтрации света. До сих пор, насколько нам известно, попытки применить этот метод в основном потерпели неудачу [1, 2].

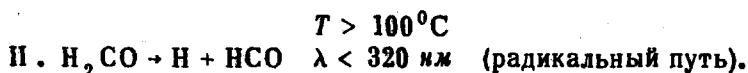
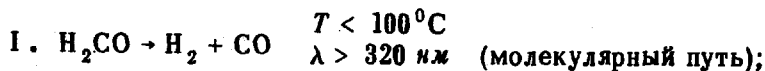
Суть метода заключается в следующем. Свет от непрерывного источника предварительно проходит через фильтр-кювету, заполненную изотопными молекулами одного сорта (А). В этой кювете поглощение света может быть практически полным на длинах волн, характерных для изотопов А. В рабочую кювету, установленную непосредственно за кюветой-фильтром, проходит преимущественно свет, действующий только на молекулы другого изотопного состава А', поэтому в рабочей кювете фотохимически реагируют только молекулы А'. Заполнение кюветы-фильтра веществом одного изотопного состава необязательно. Можно в качестве фильтра использовать и естественную смесь изотопов, если их содержание заметно отличается.

Метод изотопной фильтрации апробирован нами на разделении изотопов водорода и дейтерия при фотолизе формальдегида в газовой фазе. Удобство этой системы состоит в том, что на ее примере ранее была показана возможность фотохимического разделения изотопов Н и D на удвоенной частоте рубинового лазера [3].



Изменение интенсивностей масс-спектра продуктов реакции H_2 и D_2 в зависимости от содержимого кювета-фильтра: *a* — D_2CO , $P = 100$ *тор*; *б* — незаполненная кювета-фильтр; *в* — H_2CO , $P = 100$ *тор*

Фотолиз проводили с помощью ртутной лампы ДРШ-500 в цилиндрических кварцевых кюветах длиной 100 см и диаметром 3 см. Согласно литературным данным [4 — 6], первичный акт фотолиза в области $\pi - \pi^*$ поглощения, в зависимости от длины волны света и температуры, осуществляется двумя путями:



Для того, чтобы реакция проходила преимущественно по молекулярному пути, свет лампы направляли на стеклянный фильтр, пропускающий только длины волн $\lambda > 320$ нм. В кювете-фильтре давление газа H_2CO или D_2CO поддерживали в интервале 50 + 150 *тор* при температуре 150 — 180°C. Рабочая кювета, заполненная смесью газов H_2CO и D_2CO в отношении 1 : 1 с общим давлением 15 + 20 *тор*, находилась при комнатной температуре. Анализ газов в реакционной смеси проводили на масс-спектрометре МХ-1303 с предварительным вымораживанием непрореагировавшего формальдегида жидким азотом.

Данные о фотолизе смеси $\text{H}_2\text{CO} + \text{D}_2\text{CO}$

№ опыта	Фильтр	Давление тор	Состав смеси $I_{\text{H}_2\text{CO}} : I_{\text{D}_2\text{CO}}$	Время облучения мин	Продукты ¹⁾		
					I_{H_2}	I_{D_2}	$I_{\text{H}_2} / I_{\text{D}_2}$
1	H_2CO	50	1,3	90	150	82	1,8
	—	—	—	25	105	27	3,9
	D_2CO	50	—	95	228	36	6,3
	—	—	—	20	109	28	3,9
2	D_2CO	100	1,3	240	123	25	4,9
	—	—	—	25	162	40	4,0
	H_2CO	100	—	210	186	121	1,5
	—	—	—	20	189	44	4,3
3	D_2CO	100	1,4	210	155	31	5,0
	—	—	—	20	200	54	3,7
	H_2CO	100	—	190	240	167	1,4
	—	—	—	20	101	24	4,0
4	H_2CO	150	1,1	240	100	68	1,5
	—	—	—	20	83	23	3,6
	D_2CO	150	—	210	194	28	7,0
	—	—	—	20	106	28	3,8
5	H_2CO	150	1,25	180	87	55	1,6
	—	—	—	30	151	40	3,8
	D_2CO	150	—	180	220	35	6,3
	—	—	—	30	104	27	3,8

¹⁾ Интенсивности линий масс-спектра с а. е. м. = $2(I_{\text{H}_2})$ и с а. е. м. = $4(I_{\text{D}_2})$.

В продуктах реакции обнаружены CO, H₂ и D₂. Отношение CO : (H₂ + D₂) близко к единице. Примесь HD составляла ~3% от H₂ и D₂.

На рисунке приведены масс-спектры продуктов в рабочей кювете для разного содержимого кюветы-фильтра. В таблице приведены результаты пяти опытов, в которых рабочую кювету поочередно облучали через фильтры с H₂CO или D₂CO. Для контроля в одинаковых условиях проводили облучение через незаполненную кювету-фильтр. Время облучения подбирали таким образом, чтобы степень разложения формальдегида во всех опытах была одинаковой.

Из таблицы видно, что отношение продуктов в рабочей кювете H₂/D₂ резко меняется в зависимости от содержимого кюветы-фильтра. При облучении через незаполненную кювету-фильтр среднее значение отношения H₂/D₂ составляет 3,9 ± 0,1, что совпадает с аналогичными литературными данными по фотолизу смеси H₂CO + D₂CO [4]. При облучении через фильтр с H₂CO это отношение близко к 1,6 ± 0,1, а в случае фильтра с D₂CO – к 5,9 ± 0,7.

Изменения в отношении продуктов соответствуют ожидаемому: продукты реакции обогащаются тем изотопом, который отсутствует в содержимом кюветы-фильтра.

Таким образом, в работе получены обнадеживающие результаты по применению метода изотопной фильтрации для разделения изотопов.

Институт химической кинетики
и горения

Сибирское отделение
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
28 мая 1974 г.

Литература

- [1] H.Hartley, A.O.Pender, E.J.Bowen, T.R.Merton. *Phil. Mag.*, 43, 430, 1922.
- [2] W.Kuhn, H.Martin, K.H.Eldau. *Z.Phys. Chem. ABt.*, B50, 213, 1941.
- [3] E.S.Yeung, C.B.Moore. *J.Chem. Phys.*, 58, 3988, 1973.
- [4] R.D.McQuigg, J.G.Calvert. *JACS*, 91, 1590, 1968.
- [5] A.DeGraff, J.G.Calvert. *JACS*, 89, 2247, 1967.
- [6] H.P.Sperling, S.Toby. *Canad. J.Chem.*, 51, 471, 1973.