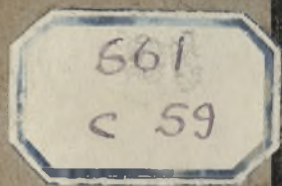


В. А. СОНОВ



ГЕЛИЙ

И ДРУГИЕ РЕДКИЕ ГАЗЫ

ЧУВШОВСКИЙ ГОС. УНИВЕРСИТЕТ

1 9 3 3

ГОСУДАРСТВЕННОЕ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ
НЕФТЯНОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО

102366

30/x-223

11-71

102

11-71

Д.Х.

85

102366

102366

В. А. СОКОЛОВ

24.1
664
C59

ГЕЛИЙ

И ДРУГИЕ РЕДКИЕ ГАЗЫ ИХ ДОБЫЧА И ПРИМЕНЕНИЕ

АРХИВ

1944 г.

Читальный зал

Центральная Библиотека
им. Белинского

КНИГОХРАНИЛИЩЕ

РЕД. БИБЛИОТЕКИ

СВЕРДЛОВСКОЕ

ЛЕНИНГРАД МОСКВА 1933

ГОСУДАРСТВЕННОЕ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ
НЕФТЯНОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО

661.939

H-60-5-4

8

Глава первая

РЕДКИЕ ГАЗЫ И ИХ СВОЙСТВА

Под редкими или благородными газами подразумевают газы нулевой группы периодической системы элементов. Сюда относятся: гелий, неон, аргон, криптон, ксенон и радон. ¹

Атомные номера, атомные веса и изотопы этих элементов согласно новейшим исследованиям даны в табл. 1.

ТАБЛИЦА 1

Атомные номера, атомные веса и изотопы редких газов

Символ	Название элемента	Атомный номер	Атомный вес	Число изотопов	Атомные веса изотопов в порядке интенсивности линий в спектрах
He	Гелий	2	4,000	1	4
Ne	Неон	10	20,18	2	20, 22
Ar	Аргон	18	39,91	2	40, 36
Kr	Криптон	36	83,6	6	84, 86, 82, 83, 80, 78
Xe	Ксенон	54	131,4	7 (9)	129, 132, 131, 134, 136, 128, 130, (126), (124)
Rn	Радон	86	222	3	222, 218, 220

Открытие редких газов

Редкие газы были открыты и впервые выделены в чистом виде каждый по отдельности в период с 1892 по 1902 г. Однако некоторые указания на существование этих газов можно найти и в более ранних работах.

Еще в 1785 г. Кавендиш нашел, что в воздухе в количестве $\frac{1}{120}$ части по объему имеется газ, химически инертный. Опыт Кавендиша состоял в том, что через смесь воздуха и кислорода пропускались электрические разряды. При достаточно продолжительном пропускании разрядов весь азот окислялся; окислы азота и остаток кислорода поглощались химическим путем. Кавендиш заметил, что сколько бы времени ни продолжалось пропускание электрических разрядов, всегда $\frac{1}{120}$ часть объема воздуха оставалась и не вступала в соединение с кислородом. В настоя-

¹ Радиоактивная эманация, имеющая три изотопа: эманация радия, эманация тория и эманация актиния.

щее время мы знаем, что этот остаток представлял собой аргон, который содержится в воздухе в количестве около 0,9%.

В 1868 г. Жансен и Локайер заметили в спектре солнца новую желтую линию, не принадлежавшую ни одному из известных в то время на земле элементов. Эту линию, обозначаемую как D_3 , приписали наличию на солнце нового элемента, который и назвали гелием.

На земле линия D_3 впервые была замечена Пальмиери (Palmieri) в 1881 г. в спектрах вулканических пород Везувия. В 1888 г. Хиллебранд (Hillebrand), исследуя минерал, содержащий уран, выделил из этого минерала небольшое количество газа и при спектральном исследовании этого газа обнаружил линии, не принадлежавшие ни одному из известных в то время элементов. Крукс исследовал эти линии и нашел, что они совпадают с обнаруженными в спектре солнца линиями гелия. В дальнейшем исследовании газов, выделяющихся из минералов, занялся Рамзай (Ramsay), который в 1895 г. впервые выделил гелий в чистом виде и определил его плотность.

Об опытах Кавендиша вспомнили лишь спустя сто лет, когда в 1892 г. Рэлей (Rayleigh) заметил разницу в уд. весе азота, полученного из воздуха, и азота, полученного из азотистых химических соединений. За разъяснение этого явления взялись Рэлей и Рамзай. Было высказано предположение, что в воздухе кроме кислорода и азота имеется еще один газ, совершенно инертный по своим химическим свойствам и обладающий большей плотностью, чем азот. Для того чтобы открыть предполагаемый газ, Рэлей повторил опыты Кавендиша, а Рамзай пользовался другим методом, существенной частью которого было удаление азота путем поглощения его металлическим магнием при температуре 800° . В результате работ обоих исследователей из воздуха был выделен аргон.

Вскоре после открытия гелия, Рамзаем и Траверсом (Travers) были открыты в воздухе и другие редкие газы — неон, криптон и ксенон.

Из радиоактивных эманаций первой была открыта эманация тория или «торон» по последней терминологии. Это открытие было сделано Резерфордом (Rutherford) в 1900 г. Вслед за тем были открыты эманация радия или радон, именно Дорном в 1901 г., и эманация актиния или «актинон» Гизелем и Деберном в 1902 г. Поскольку все три радиоактивные эманации являются изотопами и занимают атомный номер 86 периодической системы элементов, то название наиболее устойчивой из эманаций — «радон» — было присвоено элементу как таковому с атомным номером 86. Первоначально полученные Рамзаем гелий, неон, аргон, криптон и ксенон не были чистыми, а представляли собой смесь редких газов, в которых доминировал тот или другой элемент. Чистые образцы каждого из редких газов были получены Рамзаем и Траверсом уже впоследствии. Это изолирование каждого из редких газов сделалось возможным благодаря только-что впервые полученным в то время жидкому воздуху и жидкому водороду.

Рассматривая историю открытия редких газов, нельзя не заметить того факта, что это открытие было своего рода исторической необходимостью. Гелий и другие редкие газы были открыты в конце прошлого столетия потому, что техника в тот момент была на таком уровне развития, что это открытие должно было произойти. Кавендиш первый заметил, что в воздухе кроме кислорода и азота есть еще какой-то инертный газ в количестве около 0,9%, но открыть аргон как таковой, равно как и другие

редкие газы, присутствующие в воздухе, Кавендиш не смог из-за несовершенства техники того времени. Рэлей и Рамзай были технически вооружены несравненно лучше Кавендиша. Лабораторная техника в конце XIX столетия стояла уже на такой высоте, что Рэлей легко мог заметить разницу в $\frac{3}{4}\%$ в уд. в. азота из воздуха и азота из химических соединений, а Рамзай мог при помощи металлического магния получить из воздуха аргон, практически не содержащий азота, и в количествах достаточно больших для подробных исследований.

В самом конце XIX столетия был разрешен вопрос о промышленном получении жидкого воздуха, а в дальнейшем — и жидкого водорода. Благодаря тому что Рамзай и Траверс имели в своем распоряжении жидкий воздух и жидкий водород, им и удалось открыть и исследовать неон, криптон и ксенон.

Основные физические и химические свойства редких газов

Основные физические свойства редких газов видны из табл. 2. Наименьшим удельным весом из всех редких газов обладает гелий. Именно это свойство и дало возможность применить гелий для наполнения дирижаблей. Помимо небольшого уд. веса гелий обладает и другими исключительными свойствами — именно температуры сжижения и плавления гелия являются наиболее низкими из достигнутых в настоящее время; температура плавления гелия отстоит от температуры абсолютного нуля всего на $0,9^\circ$. В табл. 2 для сравнения указаны также свойства водорода, кислорода и азота.

ТАБЛИЦА 2

Основные физические свойства редких газов

Г а з	Уд. вес (воздух = 1) при нормаль- ных усло- виях	Вес 1 л при 0° и 760 мм давления в:	Т-ра кипения в $^\circ\text{C}$	Т-ра плавления в $^\circ\text{C}$	Критиче- ская т-ра	Критиче- ское давление в атм.
Гелий	0,138	0,1784	— 268,9	— 272,2	— 267,9	2,2
Неон	0,695	0,8985	— 245,9	— 248,5	— 228,7	26,8
Аргон	1,378	1,7833	— 185,85	— 189,3	— 122,4	48,0
Криптон	2,886	3,733	— 152,9	— 156,6	— 62,5	54,3
Ксенов	4,553	5,887	— 107,1	— 111,5	+ 16,6	58,2
Кислород	1,1054	1,4290	— 183	— 218	— 118,8	49,7
Азот	0,96736	1,2506	— 195,8	— 209,8	— 147,1	33,5
Водород	0,06951	0,08987	— 253	— 259	— 239,9	12,8

Все многочисленные попытки получить химические соединения редких газов с другими элементами оканчивались до сего времени неудачно. Имеется только указание, что при тихом разряде в гелие в присутствии ртутных паров образуется в небольшом количестве газообразный гелид ртути. Однако эти наблюдения нуждаются в дальнейшем подтверждении.¹

¹ В последних работах имеются указания на получение соединений редких газов с галоидами.

Аргон, криптон и ксенон обладают способностью образовывать гидраты, в которых одна молекула газа связана с несколькими молекулами воды. При 0° аргон образует гидрат при давлении около 100 ат. Криптон образует гидрат уже при 0° и 14,5 ат, а ксенон соответственно при $1,4^\circ$ и 1,45 ат.

В таблице 3 даны упругости диссоциации гидратов редких газов при различных температурах.

ТАБЛИЦА 3

Упругость диссоциации гидратов редких газов

Газ	Т-ра в $^\circ\text{Ц}$	Давление в атмосфе- рах	Газ	Т-ра в $^\circ\text{Ц}$	Давление в атмосфе- рах
А	+ 0,2	98,5	Хе	+ 1,4	1,45
	+ 8,0	210,0		+ 5	2,17
	+ 0	14,5		+ 10	3,76
	+ 4,8	23,5		+ 16	7,50
	+ 10,3	38,7		+ 20	11,89
Кг	+ 12,5	47,5		+ 23,5	17,00

Диффузия редких газов через твердые тела

Для гелия и других редких газов накалинные докрасна Pt, Pd и Fe непроницаемы, как это было замечено Рамзаем и Траверсом в 1897 г. ¹ Согласно работам Дорна ² сплав Pt и Ir непроницаем для гелия до температуры $1\,420^\circ$. Кварц проницаем для гелия даже при комнатной температуре, а при высоких температурах диффузия идет очень быстро.

Jaquierod и Pertot ³ наблюдали, что при температуре $1\,100^\circ$ давление гелия в кварцевом баллоне в течение 6 час. упало с 212 до 32 мм. При 510 и 220° диффузия также весьма заметна. Скорость падения давления приблизительно пропорциональна величине давления гелия. Следует заметить, что для таких газов, как N_2 , O_2 и CO_2 , кварц малопроницаем до $1\,067^\circ$. Дальнейшие исследования в этой области производили Jaquierod и Przemycki, ⁴ которые нашли, что при комнатной температуре наполненный гелием кварцевый шар с поверхностью 50 см^2 и толщиной стенок $0,8\text{ мм}$ пропускал сквозь стенки в час 1 см^3 гелия. Другие исследователи дают несколько иные величины для скорости диффузии. Williams и Ferguson ⁵ произвели измерения скорости диффузии газов через кварцевое стекло, через «пайрекс» и через иенское тугоплавкое стекло. Для азота и воздуха диффузии не наблюдалось; для водорода не наблюдалось диффузии через «пайрекс» и иенское стекло до температуры 640° . Водород диффундировал заметно лишь через кварц, а гелий диффундировал через все названные материалы. Для «пайрекса» скорость диффузии гелия под давлением в 1 ат была равна при 610° — $5,2 \cdot 10^{-4}\text{ см}^3$ в час через 1 см^2 поверхности при толщине сте-

¹ Proc. Roy. «Soc.», 61, 267 (1897).

² Phys. Zeit., 7, 312 (1906).

³ «Arch. Sci. phys. et nat.» [4] 18, 613 (1904); Comptes Rendus, 139, 789 (1904).

⁴ «Arch. Sci. phys. et nat.», [4] 34, 255 (1912).

⁵ «Journ. Amer. Chem. Soc.», 44, 2160 (1922).

нок в 1 мм. Согласно исследованиям Watson'a¹ при 1200° диффузия гелия через 1 см² кварца при толщине в 1 мм и давлении в 1 ат составляет в час 0,007 см³. Исследования Piutti и Boggio-Lega² показали, что скорость диффузии гелия через кварц при 480° равна $2,10 \cdot 10^{-5}$ см³ в час через 1 см². Подобные разногласия результатов вероятно объясняются каким-нибудь различием в примененных материалах.

Через обыкновенное стекло гелий диффундирует значительно медленнее. Jaquierod и Przemyski³ определили, что при 400° диффузия через стекло в 100 раз медленнее, чем через кварц.

Пользуясь очень чувствительным методом определения гелия, Панет и Петерс⁴ обнаружили диффузию гелия из атмосферы сквозь стекло в вакуум при комнатной температуре.

Спектры редких газов

Спектральные наблюдения при исследованиях редких газов могут во многих случаях оказать существенную помощь при работе. Наблюдая за спектром, мы можем качественно определить чистоту той или иной фракции редких газов. Например, производя определение гелия путем абсорбции остальных газов углем, охлаждаемым жидким воздухом, мы можем по спектру судить о чистоте остающегося непоглощенным гелия. Когда спектр гелия станет чистым, тогда можно He (+ Ne) откачивать и измерять. Измерения количеств газов по их спектрам возможны лишь путем фотометрического сравнения интенсивности линий испытуемого газа и эталона; точность подобного метода невелика. Спектральные наблюдения производятся обычно при помощи трубки Плюкера или Гейслера, к электродам которой присоединяются провода вторичной обмотки катушки Румкорфа. Можно пользоваться и безэлектродной капиллярной трубкой, в которой получается разряд, если концы ее обмотать проводами от катушки Румкорфа.

Гелий. Наиболее сильные линии] спектра гелия приведены в таблице 4.

ТАБЛИЦА 4

Спектральные линии гелия

Цвет	Длина волн	Интенсивность	Цвет	Длина волн	Интенсивность
Красная	7281,35 Å	3 Р	Голубая	4713,15 Å	3 О
"	7085,20 "	5 О	Синяя	4471,48 "	6 О
"	6678,15 "	6 Р	"	4587,93 "	3 Р
Желтая (D ₃)	5875,63 "	10 О	Фиолетовая	4120,81 "	3 О
Зеленая	5015,68 "	10 Р	"	4026,19 "	5 О
"	4921,93 "	4 Р	Ультрафиолетовая	3964,73 "	4 Р
			"	3883,64 "	10 О

¹ «J. Chem. Soc.», 97, 8.

² «Atti. Accad. Linc. Rend.», [5] 33, II, 532 (1924).

³ Loc. cit.

⁴ «Ber. Dt. Chem. Ges.», 59, 2039 (1926).

Буква Р означает линии парагелия, а О — линии ортогелия. С понижением давления в разрядной трубке замечается усиление линий парагелия по сравнению с линиями ортогелия. Уже при давлении 2 — 3 мм ртутного столба зеленая линия парагелия 5 016 Å становится ярче желтой линии ортогелия 5 876 Å (D_3). Поэтому при понижении давления желтое свечение переходит в зеленое.

Неон. В спектре неона несколько сот линий, поэтому в таблице 5 приведены лишь наиболее сильные с интенсивностью 9 и 10.

ТАБЛИЦА 5

Спектральные линии неона

Цвет	Длина волны	Цвет	Длина волны	Цвет	Длина волны
Красная . . .	7245,16 Å	Оранжевая . .	5974,64 Å	Желтая	5358,02 Å
„ . . .	7173,94 „	„ . . .	5944,83 „	Зеленая	5343,26 „
„ . . .	6929,46 „	„ . . .	5918,92 „	„	5341,40 „
„ . . .	6598,95 „	„ . . .	5881,89 „	„	5350,78 „
„ . . .	6506,53 „	Желтая	5872,84 „	Голубая	4788,93 „
Оранжевая . .	6402,25 „	„ (D_3)	5852,49 „	„	4715,34 „
„ . . .	6382,99 „	„ . . .	5820,17 „	„	4708,86 „
„ . . .	6334,43 „	„ . . .	5804,45 „	„	4704,39 „
„ . . .	6266,49 „	„ . . .	5764,42 „	„	4575,86 „
„ . . .	6217,28 „	„ . . .	5748,29 „	Синяя	4537,76 „
„ . . .	6143,06 „	„ . . .	5719,22 „	Ультрафиолет.	3593,52 „
„ . . .	6074,34 „	„ . . .	5400,56 „	„	3520,47 „

Самой яркой линией неона является желтая линия (D_3) 5852,49 Å.

Аргон. Известны красный спектр аргона и синий спектр аргона. Последний получается при более высокой энергии разряда или при более

ТАБЛИЦА 6

Линии красного спектра аргона

Цвет	Длина волны	Интенсивность	Цвет	Длина волны	Интенсивность
Красная	7383,98 Å	5	Синяя	4300,10 Å	8
„	7067,22 „	5	„	4272,17 „	8
„	6965,43 „	6	„	4266,28 „	8
„	6752,83 „	5	„	4259,36 „	9
„	6677,28 „	5	„	4251,18 „	9
Оранжевая . . .	6416,31 „	6	Фиолетовая . .	4200,88 „	9
„	6032,13 „	7	„	4198,31 „	8
Голубая	4628,44 „	5	„	4191,03 „	8
„	4596,10 „	5	„	4190,71 „	5
Синяя	4522,32 „	5	„	4181,88 „	7
„	4510,73 „	8	„	4164,18 „	7
„	4345,17 „	7	„	4158,59 „	9
„	4335,29 „	6	„	4044,42 „	8
„	4333,56 „	6			

низких давлениях. При высоких давлениях (20 мм) и при сильном конденсированном разряде наблюдается еще «белый спектр аргона». Наиболее яркие линии красного и синего спектров аргона даны в таблицах 6 и 7.

ТАБЛИЦА 7

Линии синего спектра аргона

Цвет	Длина волны	Интенсивность	Цвет	Длина волны	Интенсивность
Зеленая	5305,8 Å	8	Ультрафиолетовая	3928,61 Å	8
Голубая	4806,0 "	8	"	3850,56 "	9
Синяя	4426,0 "	8	"	3841,52 "	8
"	4348,0 "	10	"	3729,33 "	9
"	4277,5 "	8	"	3588,49 "	9
Фиолетовая	4103,9 "	9			

Криптон, ксенон и радон. В следующих таблицах даны наиболее яркие линии красного и синего спектров криптона и ксенона, а также линии радона (см. таблицы 8—12).

ТАБЛИЦА 8

Линии красного спектра криптона

Цвет	Длина волны	Интенсивность	Цвет	Длина волны	Интенсивность
Красная	7601,55 Å	10	Синяя	4453,91 Å	10
"	7587,40 "	10	"	4399,97 "	6
"	6456,3 "	5	"	4376,12 "	10
Оранжевая (D_4) . .	5870,92 "	10	"	4362,64 "	9
Желтая	5570,5 "	10	"	4319,58 "	10
"	5562,1 "	6	"	4318,55 "	8
Синяя	4502,35 "	9	"	4270,97 "	10
"	4463,69 "	10			

ТАБЛИЦА 9

Линии синего спектра криптона

Цвет	Длина волны	Интенсивность	Цвет	Длина волны	Интенсивность
Ультрафиолетовая	3920,40 Å	8	Ультрафиолетовая	3718,0 Å	10
"	3906,2 "	8	Голубая	4738,96 "	7
"	3783,2 "	10	Синяя	4475,0 "	7
"	3778,11 "	10	"	4355,47 "	10
"	3744,8 "	9	Фиолетовая	4098,7 "	7
"	3744,4 "	9	"	4088,36 "	8
"	3741,69 "	10	"	4057,01 "	8
"	3718,6 "	8			

ТАБЛИЦА 10

Линии красного спектра ксенона

Цвет	Длина волны	Интенсивность	Цвет	Длина волны	Интенсивность
Зеленая	4923,264 Å	6	Синяя	4524,68 Å	6
Голубая	4916,4 "	6	"	4500,97 "	8
"	4807,02 "	6	Фиолетовая	4116,1 "	7
"	4734,15 "	8	"	4193,5 "	8
"	4697,02 "	7	"	4078,8 "	10
"	4671,22 "	10	Ультрафиолетовая	3967,6 "	10
"	4624,27 "	10	"	3951,0 "	10

ТАБЛИЦА 11

Линии синего спектра ксенона

Цвет	Длина волны	Интенсивность	Цвет	Длина волны	Интенсивность
Оранжевая . . .	6097,6 Å	7	Синяя	4545,2 Å	8
"	6051,2 "	7	"	4540,9 "	8
"	5976,5 "	7	"	4462,2 "	10
Желтая	5531,1 "	7	"	4448,1 "	10
"	5472,7 "	7	"	4395,7 "	10
"	5439,0 "	8	"	4330,5 "	10
"	5419,2 "	10	"	4245,4 "	10
"	5372,4 "	8	Фиолетовая	4238,2 "	10
Зеленая	5239,4 "	9	"	4193,1 "	8
"	5314,0 "	8	"	4180,0 "	10
"	5292,2 "	10	Ультрафиолетовая	3950,6 "	8
Голубая	4862,5 "	8	"	3922,5 "	10
"	4844 "	10	"	3877,8 "	8
"	4803 "	10	"	3781,0 "	10
			"	3624,1 "	8

ТАБЛИЦА 12

Линии спектра радона

Цвет	Длина волны	Интенсивность	Цвет	Длина волны	Интенсивность
Желтая	5582,4 Å	8	Синяя	4460 Å	7
Зеленая	5084,5 "	10	"	4459,3 "	7
"	4978,9 "	10	"	4349,9 "	10
Голубая	4817,0 "	7	"	4308,1 "	10
"	4768,8 "	7	Фиолетовая	4203,5 "	10
"	4681,0 "	10	"	4166,5 "	10
"	4644,4 "	9	"	4017,8 "	7
"	4625,7 "	10	Ультрафиолетовая	3971,7 "	7
"	4609,7 "	7	"	3753,4 "	10
"	4604,6 "	9	"	3739,7 "	7
"	4578,0 "	8	"	3664,7 "	8

Чувствительность спектральных наблюдений. Минимальное количество газа, спектр которого мы можем наблюдать, зависит, помимо размеров разрядной трубки, от того давления, при котором газ еще может проводить ток, и от величины этого тока. Предельной чувствительностью в отношении гелия и неона, повидимому, можно считать ту, которая была достигнута Панетом и Петерсом — именно около $1,10^{-9} \text{ см}^3$, что относится к случаю, когда гелий или неон являются чистыми, а не находятся в смеси с другими газами. Если мы имеем смесь газов, то границы видимости спектров отдельных газов зависят от состава смеси, как это можно видеть из таблицы 13.

ТАБЛИЦА 13

Границы видимости спектральных линий редких газов при обычном разряде в гейслеровской трубке

Газ \ В	He	A	N ₂	H ₂	O ₂
He		33% при 2,6 мм невидимы, 25% при 0,015 мм видимы	12,5% при 1,16 мм невидимы, 12,5% при 0,19 мм видимы	33% при 2,6 мм невидимы, 10% при 0,25 мм слабо видимы	
A	0,06% при всех давлениях видимы		37% при всех давлениях едва видимы		2,3% при 1 мм едва видимы
N ₂	0,01% при 1 мм видимы, 0,01% при 0,17 мм слегка видимы	0,08% при давлениях ниже 1 мм невидимы			
H ₂	0,001% при всех давлениях видимы				
Kr	0,000035% видимы	0,045% видимы, 0,05% количественно определяются по Муре	0,013% видимы (в воздухе)	1,5% видимы	0,00008% видимы
Xe		0,02% количественно определяются по Муре			

Для увеличения чувствительности спектральных определений рекомендуются некоторые приемы, как например включение в цепь спирали Румкорфа, конденсатора и самоиндукции, или применение магнитного поля.

При спектральных наблюдениях следует помнить, что распыленные металлы электродов разрядной трубки поглощают редкие газы, особенно гелий. Поэтому следует отдать предпочтение безэлектродной разрядной трубке, концы которой обмотаны проводами вторичной обмотки катушки Румкорфа.

Поглощение редких газов углем

Способность угля поглощать газы при низких температурах была открыта Дюаром. Многочисленными работами как самого Дюара, так и других исследователей были определены количества и давление газа при поглощении его углем при различных температурах.

В приводимых ниже таблицах даны эти величины согласно работам Дюара, Клода, Гомфрей и Ватсона (см. таблицы 14 и 15).

ТАБЛИЦА 14

Поглотительная способность 1 г кокосового угля (P —давление
 v —объем поглощенного газа)

Гелий при 195,5°		Неон при 195,5°		Водород при 195,5°		Аргон при 190°		Азот при 182,5°	
P мм	v см ³	P мм	v см ³	P мм	v см ³	P мм	v см ³	P мм	v см ³
27	0,21	0,45	0,105	0,0080	0,105	4,6	16,00	0,004	9,35
при —190°	—	0,88	0,21	0,0115	0,21	17	66,4	0,010	18,7
		1,30	0,32	0,0205	0,42	379	77,7	0,032	37,4
		1,74	0,42	0,0360	0,84	410	93,5	0,088	46,6
120	0,33	3,5	0,84	0,0830	2,05			0,385	56,0
171	0,47	5,30	1,22	0,1760	3,71			1,167	65,3
225	0,81	7,20	1,63	0,4730	8,40				
427,6	1,17	11,30	2,44	1,06	14,0			8,75	84,0
705	1,84	15,50	3,25	3,50	28,0			11,50	93,0
		19,40	4,06	8,70	42,0			53,20	103,0
		30,50	6,18	20,60	56,0			90,0	112,0
		40,50	8,01	43,70	63,0			247,0	121,0

ТАБЛИЦА 15

Поглощение и аргона 1 г кокосового угля при различных температурах

Г е л и й			А р г о н			А р г о н		
Темпера- тура	Давление	Объем	Темпера- тура	Давление	Объем	Темпера- тура	Давле- ние	Объем
— 128	502	0,167	— 128	4	3,8	— 37	309,6	12,0
— 78	427,6	0,047		13,4	13,0		568,4	17,0
	674,0	0,157		27,0	19,2		81,6	1,4
+ 14	484	0		97,0	50,5	+ 48	266,0	4,3
+ 17	704	0		360,0	64,5		203	1,0
			— 78	790,0	77,0			
				8,0	1,6			
				19,0	3,8			
				54,0	10,0			
				129,0	18,8			
				758,0	47,5			

Глава вторая

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ РЕДКИХ ГАЗОВ

Обычные методы газового анализа, основанные на поглощении отдельных компонентов газовой смеси различными химическими реагентами при определении редких газов совершенно неприменимы, поскольку основным отличительным свойством всех редких газов является их химическая инертность. Невозможность определения редких газов химическим путем привела к тому, что все современные методы анализа на редкие газы базируются главным образом на физических свойствах редких газов.

Смесь редких газов может состоять максимум из пяти компонентов — He, Ne, Ar, Kr, Xe. Радиоактивную эманацию — «радон» — мы сюда не включаем, поскольку ее количество, могущее встретиться в газовой смеси, настолько ничтожно, что оно не повлияет на результаты анализа.

Для того чтобы провести полный анализ на редкие газы с определением каждого из пяти компонентов, необходимо предварительно удалить из испытуемого газа все остальные составные части газовой смеси кроме редких. Определение каждого из пяти компонентов при помощи физических методов является делом очень трудным, особенно принимая во внимание то обстоятельство, что некоторые из редких газов (Ne, Kr, Xe), встречаются лишь в крайне незначительных количествах. Вследствие этого методика полного анализа на редкие газы до настоящего времени еще не проработана до конца. Для практических целей нет надобности определять все пять редких газов, а достаточно в большинстве случаев определить лишь гелий и аргон. Поэтому на практике обычно пользуются методами и аппаратами, позволяющими определять гелий и аргон, пренебрегая содержащимися в газе неоном, криптоном и ксеноном, поскольку содержание этих последних очень мало по сравнению с гелием и аргоном.

Для определения редких газов существует целый ряд методов и довольно много различных конструкций приборов, работающих по этим методам. Методы определения редких газов, описанные ниже, можно разбить на несколько групп.

К первой группе относятся методы, в которых предварительно из смеси газа удаляются химическим путем все составные части кроме редких. После этого при помощи угля, охлаждаемого жидким воздухом, сумму редких газов разделяют на две фракции. Откаченная из угля фракция представляет собой сумму He + Ne, а поглощенная Ar + Kr + Xe. Поскольку содержание Ne, Kr и Xe обычно очень мало, постольку сумму He + Ne принимают практически за гелий, а сумму Ar + Kr + Xe — практически за аргон. Таковы методы Муре, Панста и др.

Ко второй группе относятся методы, в которых определяется только

гелий ($+ \text{Ne}$). Испытуемый газ непосредственно выпускается в ампулку с углем, охлаждаемым жидким воздухом.¹ Из угля откачиваются только гелий и неон. Основой подобных методов является метод Дюара.

К третьей группе относятся методы, в которых после удаления из газа всех компонентов кроме редких, определяются и гелий и аргон физическими способами, пренебрегая содержанием Ne , K и Xe . В этих методах, разработанных В. А. Соколовым, не требуется применения жидкого воздуха и вообще низких температур.

Помимо упомянутых, существуют еще специальные методы для определения неона в его смеси с гелием, методы полного анализа природного газа с определением редких газов и др.

Очистка редких газов от прочих газообразных элементов и соединений

В тех случаях, когда в газе необходимо определить не только $\text{Ne} + + \text{Ne}$, но и $\text{A} + \text{Kr} + \text{Xe}$, то его обязательно приходится подвергать очистке для удаления всех компонентов смеси кроме редких. Такие газы, как H_2S , SO_2 , CO_2 , могут быть легко удалены путем поглощения едким кали, кислород может быть удален при помощи фосфора, пирогаллола или гидросерпистого натрия, а углеводороды и водород и окись углерода могут быть удалены путем их сжигания. Удобнее всего эту очистку производить, анализируя испытуемый газ. При определении редких газов состав остальной части представляет также интерес, а потому общий анализ газа все равно приходится делать. Поэтому в целях экономии времени и испытуемого газа определение редких газов лучше всего производить в остатке после общего анализа, состоящего из азота и редких газов. Подобный метод анализа применен в приборах Соколова (см. дальше фиг. 11 и 20). Во всех же остальных приборах, где определяются $\text{Ne} + \text{Ne}$ и $\text{A} + \text{Kr} + \text{Xe}$, углеводороды, водород и другие газы сжигаются и поглощаются, но при этом не определяются, а потому во всех этих случаях общий анализ приходится проводить отдельно и с отдельной порцией газа.

Удаление H_2S , SO_2 , CO_2 и O_2 не представляет никаких затруднений, полное же сжигание газа представляет уже некоторые трудности. Сжигание газа можно производить с окисью меди или в чистом кислороде с накаливаемой платиновой спиралью. Панет пользовался таким способом удаления горючих составных частей: углеводороды поглощались металлическим кальцием при $600 - 700^\circ$, а водород сжигался в чистом кислороде в присутствии палладия. Сжигание газа в чистом кислороде с накаливаемой платиновой спиралью следует предпочесть сжиганию с окисью меди, так как в последнем случае сжигание тяжелых углеводородов происходит очень медленно и может быть неполным. В то же время сжигание с окисью меди имеет то преимущество, что в этом случае не требуется вводить кислород, который должен быть очень чистым при точном анализе на редкие газы.

Для удаления из смеси редких газов азота пользуются щелочно-земельными и щелочными металлами; а главным образом — кальцием, магнием и литием. Применяются для этого также и смеси металлов Na и Li с соединениями кальция, который при нагревании восстанавли-

¹ По способу А. А. Черепенникова, описанному ниже: $\text{Ne} (+ \text{Ne})$ можно определить, охлаждая уголь вместо жидкого воздуха твердой углекислотой.

вается и «in statu nascendi» быстро и полностью поглощает азот. В следующей таблице приведены данные, характеризующие поглощение азота различными металлами при нагревании до светло-красного каления.

ТАБЛИЦА 16

Скорость поглощения азота различными металлами ¹

М е т а л л	Количество поглощенного N ₂ в см ³		М е т а л л	Количество поглощенного N ₂ в см ³	
	После 15 мин.	После 1 часа		После 15 мин.	После 1 часа
1) 1 г Mg	—	14,5	7) 1 г Mg, 5 г CaO (свеже-прокаленной)	86,4	122,5
2) 1 г Li	—	73,5	8) 1 г Mg, 5 г CaO (свеже-прокаленной) 0,1 г Na .	201	287
3) 1 г Ca	80		9) 1 г Mg, 5 г CaO (свеже-прокаленной) 0,25 г Na .	196	326,2
4) 1 г Mg, 5 г CaO .	94,5	112	10) 1 г Mg, 5 г CaO (свеже-прокаленной) 0,11 г Li .	169	228
5) 1 г Mg, 3 г CaO .		50			
6) 1 г Mg, 8 г CaO .		31,4			

Кальций является наиболее употребительным металлом для поглощения азота. Реакция кальция с азотом становится заметной уже при 300°. Относительно поглощения азота при более высоких температурах мнения различных исследователей расходятся. Некоторые считают, что кальций начинает поглощать азот лишь при температуре около 800°, другие считают, что поглощение азота начинается при 300°, достигает при 400 — 440° своего первого максимума, а затем около 650° поглощение почти прекращается. При 800° наступает второй максимум поглощения. Зивертс² считает, что различные препараты кальция ведут себя по-разному. «Активные» поглощают азот при температуре около 440°, а «неактивные» реагируют лишь выше 800°. Автору приходилось применять продажный кальций для поглощения азота, при чем всегда при температуре 500 — 600° реакция шла достаточно быстро.

Металлический литий начинает поглощать азот уже при комнатной температуре. При 440° реакция проходит очень бурно с выделением большого количества тепла. Смесь Li + Na + CaF₂ (или BaF₂) быстро поглощает азот уже при температуре около 200°. ³

ПРИБОРЫ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ He (+Ne) МЕТОДОМ УГОЛЬНОГО ПОГЛОЩЕНИЯ

Прибор Кэди и Мак-Фарланда ⁴

Одним из первых специальных приборов для определения гелия был прибор Кэди и Мак-Фарланда (H. Cady and Mc-Farland). Действие этого прибора основано на открытом Дюаром свойстве угля поглощать при охлаждении жидким воздухом все газы кроме гелия и неона. На

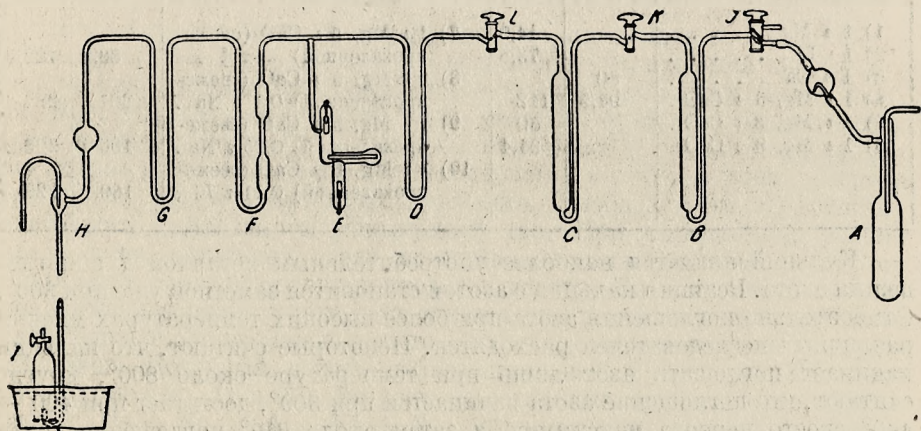
¹ W. Hempel — „Gasanalytische Methoden“ (1913).

² „Chem. Zeit.“, 39, 804 (1915).

³ Статья В. А. Захаревского в сб. «Анализ газов», Нефтеиздат, 1932.

⁴ „Journ. of the Amer. Chem. Soc.“, Nov., 1907, p. 1523.

приборе Кэди и Мак-Фарланда можно определить в природном газе только гелий (с неоном). Прибор схематически изображен на фиг. 1. *A* представляет собой стеклянный баллон для конденсации большей части метана и всех остальных углеводородов, содержащихся в природном газе. Для осуществления этой конденсации баллон *A* погружается в Дюаровский сосуд с жидким воздухом. *B* и *C* — трубки, содержащие каждая по 20 г кокосового угля. *D* и *G* представляют собой *U*-образные трубки, погружаемые в жидкий воздух для того, чтобы воспрепятствовать попаданию паров ртути в спектральную трубку. Прибор устроен так, что обе трубки *D* и *G* погружаются в один дюаровский сосуд. *H* — автоматический ртутный насос Шпренгеля. *I* — приемник для собирания откачанного гелия. *F* и *E* — спектральные трубки Плюкера, при чем *F* —



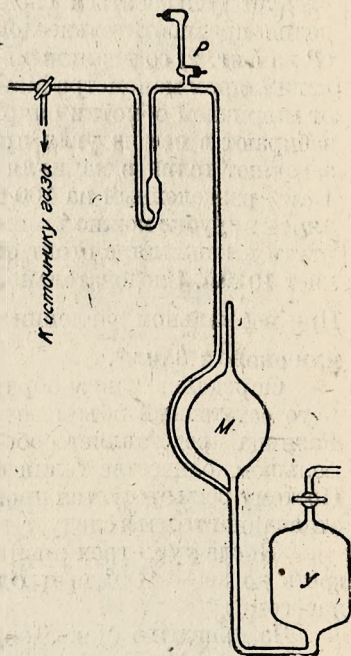
Фиг. 1.

постоянная часть прибора, а *E* наполняется газом и затем оттаивается для дальнейших спектральных исследований. *J* — представляет собой трехходовый кран, при помощи которого все трубки сообщаются или с баллоном *A* или с водоструйным насосом.

Для подготовки прибора к анализу его откачивают водоструйным насосом при одновременном нагревании трубок с углем. Когда в приборе будет достигнут вакуум, являющийся пределом для водоструйного насоса, тогда закрывают кран *J* и пускают в ход ртутный насос Шпренгеля. Откачку продолжают до тех пор, пока в приборе не будет получен высокий вакуум, достигаемый ртутным насосом. После этого трубки с углем перестают нагревать — они охлаждаются и затем их погружают в жидкий воздух. Когда в приборе будет такой вакуум, что через трубку Плюкера не будет проходить разряд, то прибор готов к анализу.

Анализируемый газ берется из газометра и количество его вычисляется по весу воды, вошедшей в газометр, принимая во внимание все поправки на температуру и давление. Баллон *A* погружается в жидкий воздух и соединяется с газгольдером. Если газ содержит немного азота, то очень быстро в баллон *A* входит 12 — 15 л газа. Когда желаемое количество газа вошло в баллон *A*, последний отъединяется от газгольдера. Через несколько минут кран *J* на мгновение открывают так,

чтобы *A* сообщить с *B*, при чем кран *K* должен быть закрыт. После того как газ побудет в *B* пять - шесть минут для абсорбции всех газов кроме гелия, кран *K* открывают и впускают газ из трубки *B* в *C* при закрытом кране *L*. В трубку *C* попадает уже только гелий со следами остальных газов, не поглощенных в трубке *B*. В трубке *C* гелий оставляют несколько минут, а затем впускают в трубки Плюкера и производят спектральные исследования. Затем гелий откачивают насосом Шпренгеля и собирают в *I*. Когда давление в приборе станет очень низким, кран *K* закрывают. Следующая порция газа впускается в *B* из баллона *A* и повторяются все упомянутые операции, в результате которых очищенный гелий откачивается и собирается в приемнике. Вся серия операций повторяется до тех пор, пока гелий не перестанет больше откачиваться. Когда давление во всей системе будет очень низким, то жидкий метан закипает; при этом удаляются последние остатки гелия, растворенного в жидком метане. Когда последние остатки гелия будут откачаны и собраны в *I*, то общее количество гелия в *I* измеряется, откуда и вычисляется содержание гелия во взятом образце природного газа. Чистота собранного гелия определяется спектральными наблюдениями в трубках Плюкера *E* и *F*.



Фиг. 2.

Прибор Дюара

Согласно данному Дюаром описанию ¹ прибор для определения гелия представляет собой в основном манометр Мак-Леода. Уравнительный резервуар *У* (фиг. 2) через кран присоединяется к насосу и путем откачивания воздуха или его впускания в *У* уровень ртути в самом баллоне *М* можно поднять и опустить на любую высоту. К манометру Мак-Леода присоединена *U*-образная трубка, в расширении которой помещается активированный уголь. *U*-образная трубка оканчивается 3-ходовым краном, один ход которого присоединен к источнику газа, а через другой можно производить откачку всего прибора.

Работа на приборе Дюара производится следующим образом. Предварительно прибор эвакуируется через свободный ход 3-ходового крана при помощи хорошего масляного или ртутного насоса. Откачку можно произвести также присоединив к 3-ходовому крану отдельный баллон с углем, охлаждаемый жидким воздухом. При откачке ртути из баллона *М* должна быть, разумеется, переведена в баллон *У*. Закрыв трехходовой кран, погружают *U*-образную трубку с углем в жидкий воздух. Уголь поглотит остатки воздуха, которые могут еще быть в приборе. Объем остающегося после этого воздуха измеряется точно так же, как и в дальнейшем

¹ «Proc. of the Royal Society», 81 (1908), 286 и др.

будет измеряться объем гелия, что описано ниже. Если остающийся объем воздуха невелик (1 мм^3 или меньше), то приступают к самому анализу, для чего выпускают в прибор известное количество испытуемого газа (напр. 100 см^3). Впустив газ, закрывают трехходовый кран. Уголь, находящийся в расширении U-образной трубочки, поглотит все газы, кроме гелия и неона. При впуске и поглощении газа ртуть в трубке должна быть поднята высоко, чтобы газ никоим образом не мог попасть в *М*. Для полного поглощения всех газов, кроме *He* и *Ne*, обычно вполне достаточно бывает 5—10 мин. Для наблюдения за степенью очистки гелия следует пользоваться спектроскопом, при чем для спектральных наблюдений предпочтительнее обходиться без специальной разрядной трубки (*P* на фиг. 2) со впаянными электродами, а пользоваться непосредственно капилляром манометра Мак-Леода, обмотав его концы снаружи проводами от вторичной обмотки спирали Румкорфа. ¹ Опустив ртуть в баллоне *М*, забирают в нее из угля практически весь гелий, а затем, подняв ртуть, загоняют гелий в капилляр *k*, объем которого бывает невелик (обычно 1 см^3 , разделенный на 100 частей). По разнице в уровнях ртути в капилляре и в трубке можно вычислить объем гелия. Предположим, что уровень ртути в капилляре стоит около метки $0,1 \text{ см}^3$, а разница уровней составляет 10 мм. Следовательно, мы имеем $0,1 \text{ см}^3$ газа под давлением 10 мм. При нормальном давлении это количество газа будет равно $\frac{0,1 \times 10}{760} \text{ см}^3$, или около $1,3 \text{ мм}^3$.

Определив таким образом количество откачанного газа, вычитают из него остаточный объем воздуха, определенный до впуска газа в прибор. Разница представляет собой объем *He* + *Ne*, откачанный из угля. При большом количестве гелия одной откачки может оказаться недостаточно. Поэтому рекомендуется производить две или три откачки, а для собирания откачанного гелия следует в нижней части капилляра поставить кран.

После двух-трех анализов уголь в U-образной трубке следует прогреть до $300 - 400^\circ$ при одновременной откачке масляным или ртутным насосом.

На принципе Мак-Леода для измерения малых объемов газа основан также прибор А. И. Лукашука и В. Г. Хлопина, ² который представляет собой, в сущности, прибором Дюара.

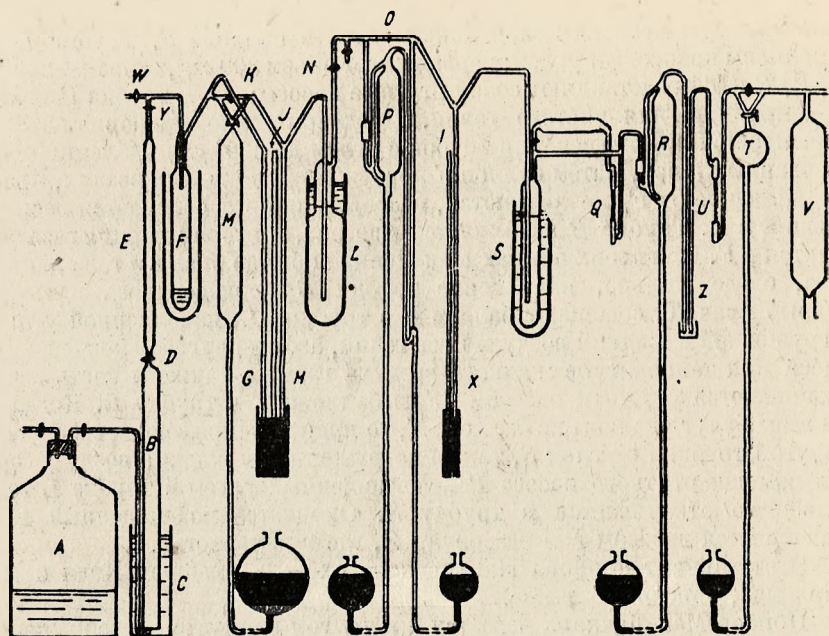
Прибор Мак-Леннана ³

Прибор Мак-Леннана (J. C. Mc-Lennan) изображен схематически на фиг. 3. *A* — газгольдер, содержащий испытуемый образец природного газа. Из газгольдера *A* газ переводится в трубку *B* емкостью $1\,200 \text{ см}^3$. В качестве вытесняющей жидкости служит вода. Из трубки *B* газ попадает в трубку *E*, содержащую хлористый кальций для удаления из газа паров воды. *F* — баллон для конденсации углеводородов и других газов, которые при температуре жидкого воздуха переходят в твердое или жидкое состояние. Манометр *G* и барометр *J* показывают сумму давлений сконден-

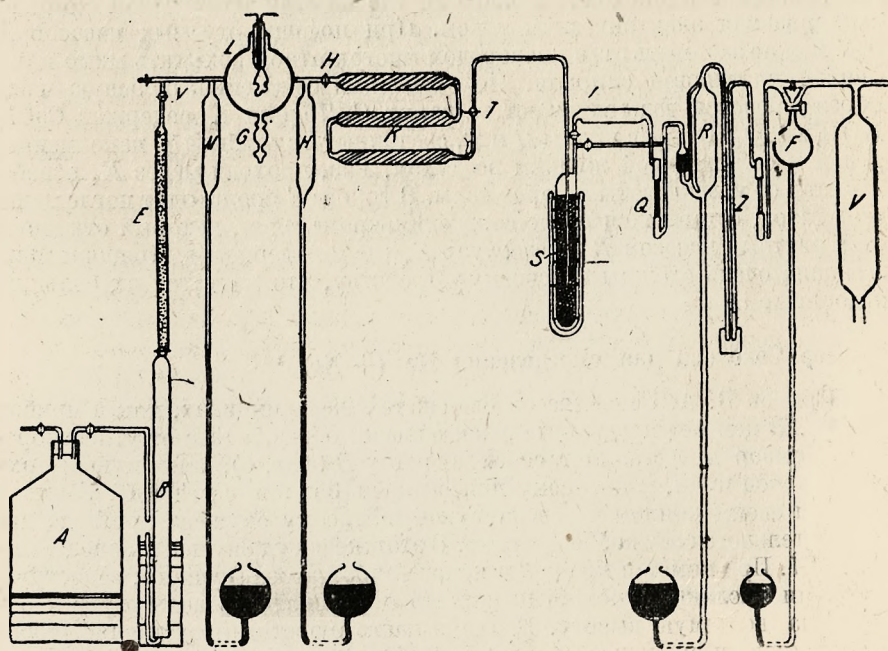
¹ См. описание прибора Панета на стр. 25.

² Доклады Р. А. Н., 1924.

³ «Journ. of the Amer. Chem. Soc.», 117, 1920, p. 123; «Report on some sources of Helium in the British Empire»; «Ottawa», 1920, Bull. № 31, Department of Mines of Canada.



Фиг. 3.



Фиг. 4.

сированных и несконденсированных газов в баллоне F . Трубки L и S наполнены коксовым углем; первая имеет объем 300 см^3 , вторая — 200 см^3 . M , P , R и T представляют собой ртутные насосы; Q — трубка Плюкера, Z — приемник для чистого гелия. Предварительно прибор тщательно откачивается при нагревании трубок с углем до 300° для удаления абсорбированных газов. Затем баллон F погружается в жидкий воздух, краны, соединяющие B и F , открываются, и постепенно в F собирается весь газ, бывший в B . Трубка B наполняется еще раз, и вторая порция газа переводится в F . При своих опытах Мак-Леннан обычно брал 6 л газа для анализа, следовательно, наполнение трубки B производилось пять раз. Открыв кран K , сообщают баллон F с трубкой L , наполненной углем и погруженной в жидкий воздух. Весь гелий, азот и другие неконденсирующиеся при температуре жидкого воздуха газы, а также и часть метана откачиваются ртутным насосом M из баллона F в трубку L . Когда все эти газы будут удалены из баллона F , то кран K закрывают и сообщают L с другой трубкой с углем S , также погруженной в жидкий воздух. Затем при помощи ртутного насоса P непоглощенный углем в трубке L гелий полностью откачивается в трубку S . Окончательно очищенный гелий откачивается насосом R в резервуар Z , где и измеряется.

Этот вариант прибора Мак-Леннана схож с прибором Кэди и Мак-Фарланда, описанным выше.

Прибор Мак-Леннана известен и в другом варианте, изображенном на фиг. 4. Существенное отличие второго варианта от первого заключается в применении сжигания газа в чистом кислороде для удаления углеводородов и других горючих составных частей газа.

Сжигание происходит в шаре L , где имеется платиновая спираль, накаливаемая электрическим током. При помощи ртутных насосов M и N можно заставить газ с кислородом многократно проходить мимо накаливаемой платиновой спирали. По окончании сжигания большую часть образовавшейся воды спускают в шарик G . Трубки K содержат CaCl_2 , KOH и P_2O_5 . Открыв краны H и T , соединяют L с трубкой S , наполненной углем и охлаждаемой жидким воздухом. Газ, проходя через K , освобождается от углекислоты и паров воды. В трубке S происходит поглощение всех газов, оставшихся после сжигания, кроме гелия, который откачивается ртутным насосом R в резервуар Z , где и измеряется. Приборы Мак-Леннана очень сложны по своему устройству, что является их большим недостатком.

Прибор Соколова для определения He (+ Ne) ¹

Прибор В. А. Соколова основан на тех же принципах, как и прибор Дюара. В нем нет предварительной очистки образца газа от углеводородов. Прибор представляет собой бюретку B (фиг. 5), имеющую сверху трехходовой кран, к которому присоединен баллон с углем C . Бюретка нижним своим концом через каучуковую пробку опущена почти до дна уравнительного сосуда U со ртутью. В этот же сосуд опущен и конец манометра M . При помощи крана $З$ и какого-либо насоса (ручного, водоструйного или масляного) можно поднимать и опускать уровень ртути в бюретке на желаемую высоту. Верхняя часть бюретки представляет собой узкую трубку емкостью около 1 см^3 , разделенную до $0,01\text{ см}^3$, средняя

¹ Доклад на II всесоюзной газовой конференции в апреле 1931 г.

часть бюретки имеет объем от 10 до 50 см³, разделенный до 0,2 см³, полная же емкость бюретки равна от 100 до 500 см³. Манометр *М* по своей длине проградуирован на миллиметры.

Предварительно через краны 1 и 2 производится откачка адсорбированных газов из угля при нагревании последнего до 300 — 400°. Откачку лучше всего производить масляным насосом, а под конец можно откачивать и бюреткой *В*, пользуясь ею как ртутным насосом. Когда подготовка прибора закончена, в бюретку через кран 2 набирают пробу газа. Отсчет объема производят при открытом кране манометра в момент одинакового уровня ртути в бюретке и в манометре.

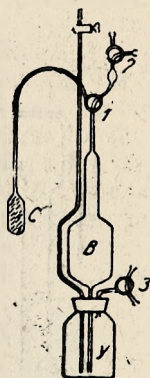
Повернув кран 1, сообщают бюретку с баллоном *К*, охлаждаемым жидким воздухом. Уровень ртути доводят до крана бюретки, а затем, повернув кран 1, вытесняют ртутью газ из трубки с шариком, находящейся между кранами 1 и 2. Закрыв кран 2 и опустив ртуть в бюретке, сообщают трубку с шариком с баллоном *С* для поглощения остатков газа.

Как и во всех приборах для определения гелия, прежде чем откачивать гелий, необходимо несколько раз опустить и поднять ртуть в бюретке для того, чтобы собрать могущие пристать к стенкам бюретки пузырьки газа. Собранные остатки газа также направляются в баллон *К*. После того как газ пробудет в баллоне *К* пять — десять минут, можно откачивать гелий, для чего следует опустить уровень ртути в бюретке и открыть кран 1. Затем, закрыв кран 1 так, чтобы между его тремя ходами совершенно не было никаких сообщений, поднимают ртуть в бюретке. При заметном количестве откачанного гелия, таковой направляют в шарик под краном 2. Откачку продолжают до тех пор, пока не будет откачан весь гелий. Откачанный газ собирается таким образом в шарике под краном 2, а затем переводится в бюретку и тщательно измеряется. Поскольку объем трубки с шариком, предварительно измеренный, бывает известен, то легко ввести соответствующую поправку на гелий, находящийся в трубке. При малом количестве гелия измерения производятся по Мак-Леоду, для чего предварительно манометр *М* целиком заполняется ртутью, и кран манометра закрывается.

Спектральные наблюдения можно производить в верхней части бюретки *В*, обмотав снаружи концы трубки проводами от вторичной обмотки катушки Румкорфа.

Описанный прибор является наиболее простым из всех известных. Число кранов, находящихся в соприкосновении с испытуемым газом, сведено к минимуму. Газ соприкасается только с одним краном и лишь во время откачки соприкасается с двумя кранами, при чем в ходах одного из них (2) всегда можно устроить ртутные запоры. При большом объеме шара бюретки (300 — 400 см³) для удаления гелия из угля достаточно бывает одной или двух откачек. Гелий в этом случае можно и не собирать в шарике между 1 и 2, а сложить откачанные за первую и вторую откачку объемы.

Большой объем бюретки *В* ускоряет откачку. При большом объеме бюретки *В* удобнее градуировку средней части увеличить до 100 см³. В этом случае верхняя и средняя части бюретки будут служить для изме-



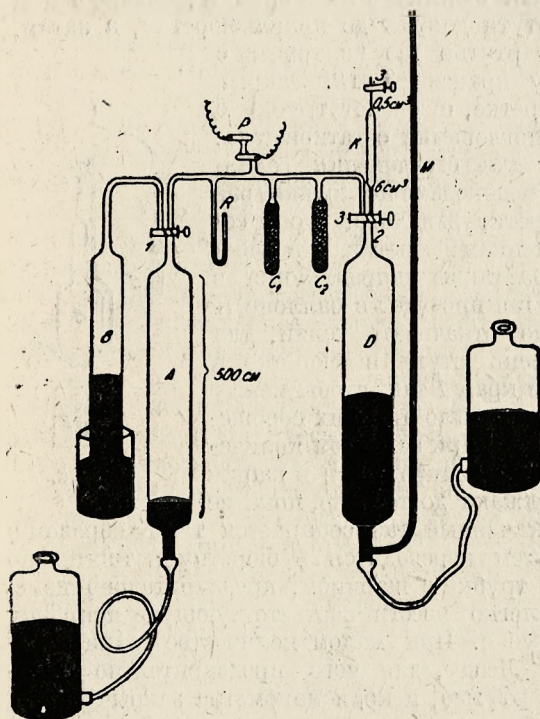
Фиг. 5.

рения объемов газа и гелия, а расширенная часть будет служить только для откачки.

Прибор А. А. Черепенникова¹

Прибор Черепенникова отличается от других подобных же приборов с угольным поглощением тем, что в нем вместо жидкого воздуха применяется для охлаждения угля твердая углекислота. При температуре -78° , достижимой с помощью твердой углекислоты, из угля можно откачать как аргон, так и азот, так что непосредственное определение гелия этим

способом невозможно. По этой причине прибор Черепенникова сконструирован таким образом, что позволяет произвести своего рода фракционировку газа, подвергая гелий постепенной очистке. Прибор изображен на фиг. 6. А и D — большие резервуары емкостью до 500 см^3 каждый. В — колокол, в который вовремя анализа собирается газ, содержащий гелий. С₁ и С₂ — баллончики с углем (общий вес угля 3 г). Р — трубка Плюкера, К — малый колокол, М — манометр. Предварительно в приборе создается вакуум, затем в него вводится испытуемый газ в количестве 500 см^3 , который и поглощается частично углем в баллонах С₁ и С₂, охлаждаемых твердой углекислотой. Спустя некоторое время после перевода газа в систему прибора приступают



Фиг. 6.

к откачке газового остатка, в котором находится весь гелий, заключившийся в первоначальной порции газа.

Откачиваемый непоглощенный углем газ собирают в колоколе В. Операцию откачки повторяют несколько раз, при чем из угля частично выделяется поглощенный газ. Весь гелий находится в откачанном газе. После четырех-пяти откачек в колоколе оказывается собранным около половины первоначального объема пробы. Остальной газ, находящийся в угле и не содержащий гелия, удаляется из прибора откачкой с прогревом баллонов с углем. Подобные операции поглощения и откачки газа продолжают много раз до тех пор, пока объем газа не перестанет уменьшаться. Этот остающийся объем представляет собой гелий (+ неон).

¹ Сборник «Природные газы», вышедший в конце 1931 г.

Чистота отдельных фракций определяется спектроскопически в трубке Плюкера. Оставшийся объем гелия измеряется в малом колоколе *K*.

Вследствие большого числа фракционировок определение гелия на приборе Черепенникова отнимает в несколько раз больше времени, чем определение на аналогичных приборах с применением жидкого воздуха. Поэтому пользоваться прибором Черепенникова имеет смысл лишь в том случае, если нет возможности достать жидкий воздух.

ПРИБОРЫ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ He (+ Ne) и A (+ Kr + Xe).

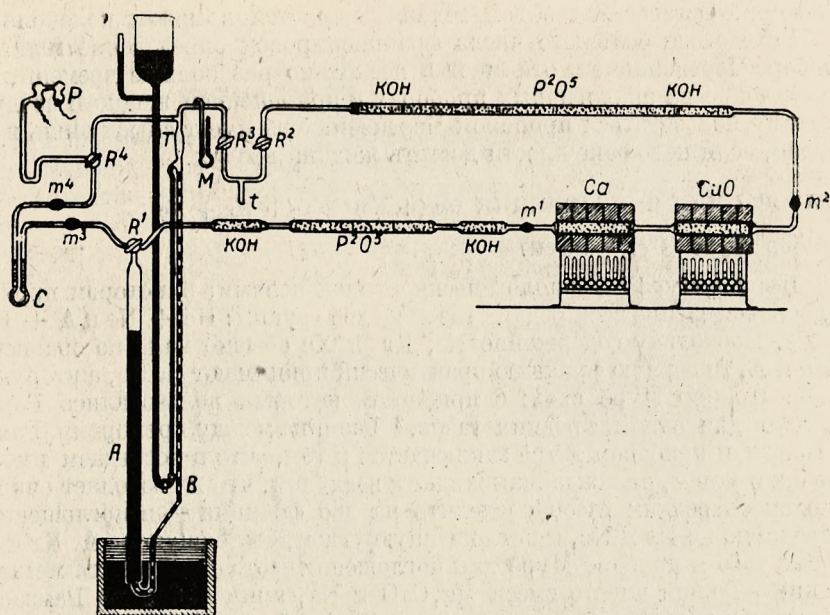
Прибор Мурё (*Ch. Moureu*)

Прибор Мурё ¹ хронологически явился первым, в котором производилось разделение всех редких газов на две группы: $\text{He} + \text{Ne}$ и $\text{A} + \text{Kr} + \text{Xe}$. Поскольку содержание Ne , Kr и Xe обычно мало по сравнению с He и A , то первую фракцию практически принимают за He , а вторую — за A . Прибор Мурё схож с прибором, которым пользовались Рамзай и Колли для очистки редких газов. ² Разница между приборами Рамзая и Колли и прибором Мурё заключается в том, что в последнем имеется трубка с углем, охлаждаемая жидким воздухом, что и позволяет очищенную смесь редких газов разделить на две фракции — непоглощенную, состоящую из He и Ne , и поглощенную углем, состоящую из A , Kr и Xe . Кроме того в приборе Мурё для поглощения азота применяется металлический кальций вместо смеси Mg , CaO и Na , применявшейся Рамзаем и Колли. Прибор Мурё в первоначальной своей конструкции изображен схематически на фиг. 7. Прибор состоит из бюретки *A*, простого или автоматического ртутного насоса *T* и системы трубок, наполненных различными реагентами для очистки редких газов от всех прочих. Кроме того с левой стороны бюретки имеется трубка с кокосовым углем. Для сжигания горючих составных частей газа в приборе Мурё употребляется окись меди, помещенная в тугоплавкую трубку и нагреваемая до светлокрасного каления. Для удаления продуктов горения служат KOH и P_2O_5 . Для поглощения азота употребляется металлический кальций, помещенный, так же как и окись меди, в тугоплавкую трубку и нагреваемый до светлокрасного каления. В приборе предварительно создают полный вакуум, прогревая при этом уголь, окись меди и кальций до температуры 300° для удаления абсорбированных газов. Испытуемый газ вводят в бюретку *A*, а затем при помощи ртутного насоса Шпренгеля заставляют газ циркулировать по системе трубок с KOH , P_2O_5 и CuO и Ca , нагревая при этом трубки с CuO и Ca до светлокрасного каления. Время от времени, закрыв кран бюретки, весь песгоревший и непоглощенный газ откачивают в бюретку и измеряют его объем. Когда этот объем перестанет уменьшаться, можно считать, что он состоит только из редких газов. За степенью очистки можно следить по спектру, наблюдаемому при помощи трубки Плюкера *P*.

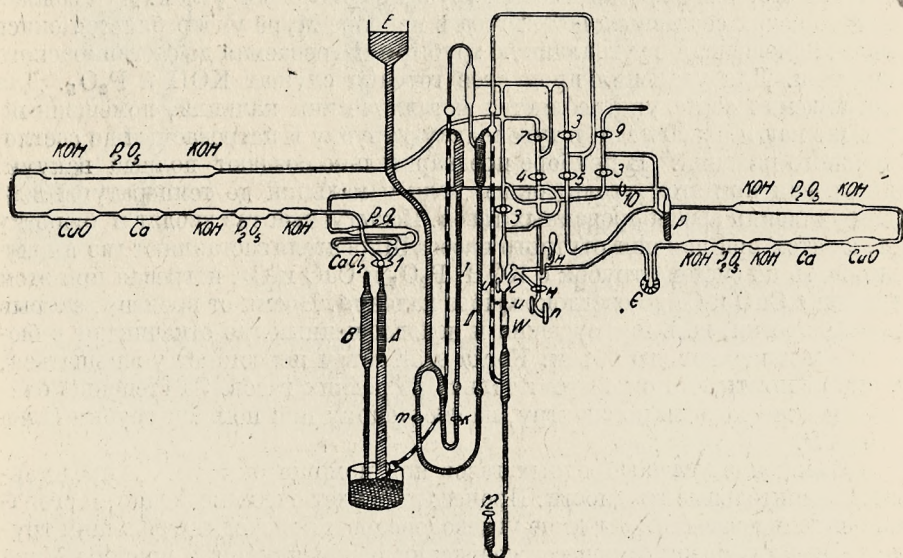
Сжигание углеводородных газов при помощи окиси меди представляет значительные трудности. Процесс этот идет очень медленно, и сгорание нацело последних остатков углеводородов происходит с большим трудом. Для улучшения процесса сжигания рекомендуется в приборе Мурё делать два цикла сжигания. В первом сгорает основная масса углеводоро-

¹ *Ch. Moureu*, «*Journ. de Chemie physique*», 11 (1913), 63.

² *M. W. Pravers*, «*The discovery of the rare gases*», p. 26, фиг. 7.



Фиг. 7.



Фиг. 8.

дов, а во втором сгорают остатки. На фиг. 8 изображен подобный прибор Мурё с двумя циклами в том его виде, как он установлен А. А. Черепениковым в газовой лаборатории Научно-исследовательского геолого-разведочного института.¹ В этом приборе имеются два ртутных автоматических насоса Шпренгеля и две системы трубок с KOH , P_2O_5 , CuO и Ca . Для большей точности измерения объемов рядом с бюреткой *A* помещен барометр *B*. Главная масса газов сжигается и поглощается в левом цикле прибора, остаток собирается в маленькую бюретку *W*, и процесс заканчивается в правом цикле прибора.

Как в первой, так и во второй моделях прибора Мурё остаток, состоящий только из редких газов, разделяется на две фракции, для чего его заставляют циркулировать через трубку с углем, охлаждаемую жидким воздухом. Ввиду того что остаток редких газов обычно бывает невелик, то угля в трубку помещается немного — обычно 0,5 г. Когда по спектру убеждаются, что непоглошенными остались лишь гелий и неон, то таковые откачивают в бюретку и измеряют. Сумма $A + \text{Kr} + \text{Xe}$ определяется по разности или непосредственно путем откачки в бюретку и измерения. Для тех случаев, когда требуется определить в образце газа только гелий (+ неон), А. А. Черепениковым было введено к прибору Мурё добавление в виде особого баллона с 6 — 8 г активированного коксового угля. Это добавление представляет собой особый угольный цикл.

На приборе Мурё можно с большой точностью определить как He (+ Ne), так и A (+ $\text{Kr} + \text{Xe}$), однако сложность этого прибора, особенно с дополнительными циклами, является его большим недостатком. Вследствие этой сложности и вследствие медленности сжигания углеводов с CuO , анализ на приборе Мурё отнимает много времени — именно не менее 8 — 10 час.

Прибор Панета, Гелена и Петерса (F. Paneth, H. Gehlen und K. Peters)

На фиг. 9 изображен прибор Панета, Гелена и Петерса.² В то время как в приборе Мурё для очистки редких газов применяются CuO , Ca , KOH и P_2O_5 , в приборе Панета, Гелена и Петерса в качестве универсального поглотителя применяется только металлический кальций, поскольку опытами Ф. Содди³ (F. Soddy) было установлено, что металлический кальций, нагретый приблизительно до температуры 700° , поглощает все газы, кроме редких. Из всех газов, кроме редких, только водород поглощается металлическим кальцием несколько хуже, чем остальные газы. Прибор Панета, Гелена и Петерса состоит из следующих частей: *M* — трубка с CaCl_2 , *L* — колба, объем которой точно известен, *A* и *G* — манометры Мак-Леода, *E* и *F* — трубки с активированным углем, *D* — тугоплавкая трубка с металлическим кальцием, нагреваемая электрическим током, идущим по проволоке, которой обмотана трубка. *H* — трубка с палладием, *C* — U-образный манометр.

Предварительно весь прибор эвакуируется при прогреве трубок — *F*, *E*, *D* и *H*, а капилляр *O* заполняется водой до крана *13*. Когда откачка закончена, то испытуемый газ, открыв кран *13*, впускают в *L* при закрытом

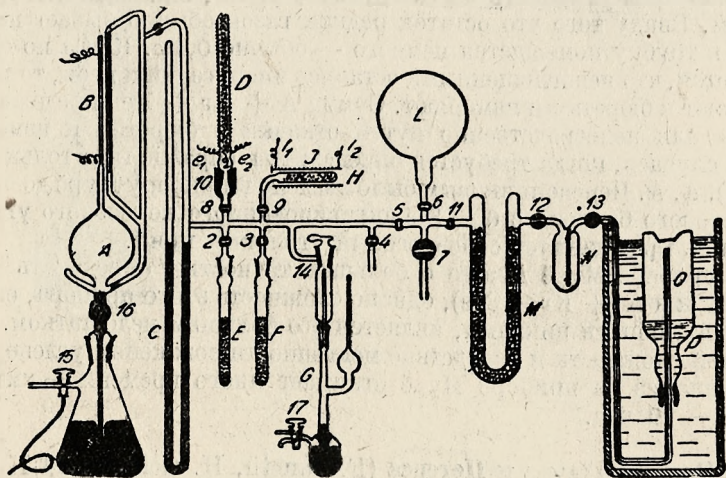
¹ Прибор подробно описан в статье В. Г. Хлопина в сб. «Природные газы», 1931.

² «Zeitschr. für anorg. und allg. Chem.», 175 (1928), 383.

³ F. Soddy, «Proc. Roy. Soc.» [A], 78 (1906), 923.

кране 5. Закрыв краны 6, 7 и 11 и открыв кран 5, производят полную откачку прибора, пока при поднятии ртути в манометре Мак-Леода капилляр В не будет целиком заполняться ртутью.

Открыв кран 6, выпускают в прибор газ. О количестве впущенного газа судят по показанию манометра С или манометра Мак-Леода, поскольку объем отдельных частей прибора точно известен согласно предварительной калибровке. Нагревая трубку D, добиваются полного поглощения всех газов кроме редких. Остаток, состоящий из редких газов, измеряется обычным способом при помощи манометра Мак-Леода А. Если в газе присутствует водород, то его сжигают, добавив к газу кислорода, при помощи палладия, нагреваемого в трубке H небольшой электрической печью.



Фиг. 9.

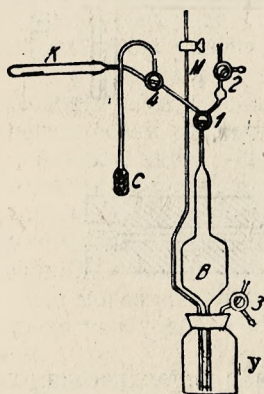
Кислород подводят к прибору из отдельной нагреваемой трубки с марганцевокислым калием. Спектроскопические наблюдения производятся в капилляре В, концы которого обмотаны снаружи проводами вторичной обмотки катушки Румкорфа. Остаток, состоящий только из редких газов, разделяется на две фракции: $\text{He} + \text{Ne}$ и $\text{A} + \text{Kr} + \text{Xe}$ обычным способом — при помощи угля в трубке Е, охлаждаемой жидким воздухом. Обе фракции измеряются в капилляре В.

Прибор Соколова для определения $\text{He} (+ \text{Ne})$ и $\text{A} (+ \text{Kr} + \text{Xe})$

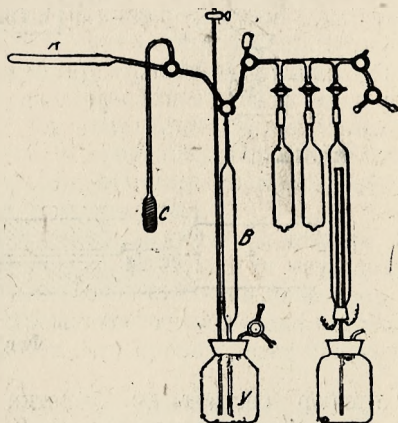
Прибор В. А. Соколова, так же как и приборы Мурё и Панета, позволяет определять в газах гелий (+ неон) и аргон (+ криптон + ксенон). Прибор изображен на фиг. 10. В — бюретка, У — уравнительный сосуд, С — трубка с углем, К — тугоплавкая трубка с металлическим кальцием, М — манометр. Этот прибор, предназначенный для определения гелия и аргона, представляет собой дальнейшее развитие конструкции прибора того же автора для определения в газах только гелия (см. фиг. 5). Вся разница заключается лишь в том, что в приборе, изображенном на фиг. 10, имеется тугоплавкая трубка с кальцием К. Предварительная подготовка прибора, изображенного на фиг. 10, такая же, как и остальных приборов,

употребляемых для определения He и A и описанных выше. Испытуемый газ через осушительную трубку с CaCl_2 или P_2O_5 (не показанную на фиг. 10) забирается в бюретку, измеряется и направляется в трубку K, нагреваемую до $500 - 700^\circ$. После окончания поглощения всех газов кроме редких объем последних измеряется. Трубка C охлаждается жидким воздухом, и в нее впускается остаток, состоящий только из редких газов; аргон, криптон и ксенон поглощаются углем, а гелий с неоном откачиваются и измеряются.

При исследовании какого-либо газа, помимо определения редких газов, всегда приходится делать общий анализ газа с определением H_2S , CO_2 , O_2 , H_2CO . суммы углеводородов и суммы редких газов. Поскольку общий анализ газа все равно производится, то удобнее всего в прибор для определения гелия и аргона впускать не свежую порцию анализируемого газа, а тот остаток, который получается после общего анализа



Фиг. 10.



Фиг. 11.

и который состоит из азота и редких газов. Применение подобной установки, в которой прибор для определения гелия и аргона соединяется с прибором для общего анализа газа, даст возможность ускорить полный анализ газа. Подобная установка для полного анализа изображена на фиг. 11.¹

Определение гелия и аргона на описанном приборе отнимает значительно меньше времени, чем, например, на приборе Мурё, а именно не больше $1\frac{1}{2}$ час. при одинаковой степени точности.

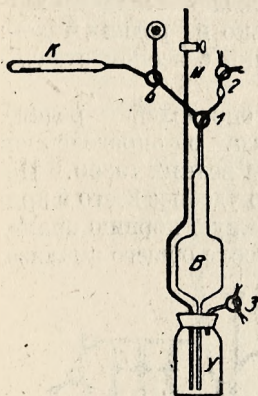
Определение гелия и аргона без применения низких температур

В методах Мурё, Панета и др. непоглощенный охлаждаемым углем газ представляет собой сумму $\text{He} + \text{Ne}$, а поглощенный — сумму $\text{A} + \text{Kr} + \text{Xe}$. Поскольку многочисленные наблюдения показали, что содержание Ne , Kr и Xe в природных газах очень мало по сравнению с содержанием He и A , то непоглощенный углем газ принимают за гелий, а поглощенный за аргон. Во всяком случае для практических целей подобное предположение вполне допустимо. Таким образом при всех анализах, когда интересующим объектом является гелий или аргон, мы можем

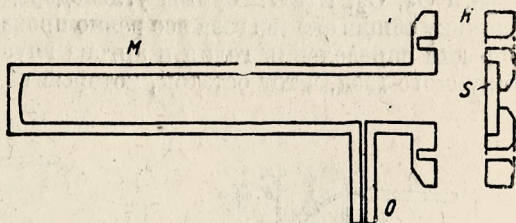
¹ См. ниже описание полевого прибора для полного анализа газа.

считать, что смесь редких газов состоит из двух компонентов. Следовательно, анализ этой бинарной смеси может быть произведен путем определения какого-либо физического свойства этой смеси. Подобный метод анализа на редкие газы был предложен В. А. Соколовым.¹ Анализ бинарной смеси

можно производить путем измерения уд. веса, или коэффициента преломления или путем сравнения теплопроводности испытуемой смеси, и «стандартного» газа. Прибор Соколова для определения гелия и аргона без применения низких температур в первом варианте изображен на фиг. 12.



Фиг. 12.

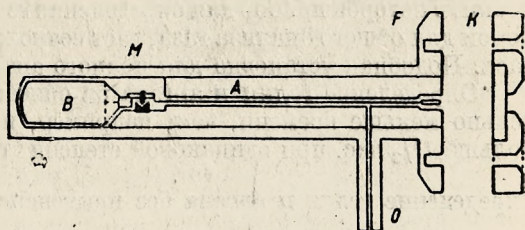


Фиг. 13.



Фиг. 14.

Этот прибор состоит из бюретки *B*, трубки с металлическим кальцием *K*, уравнительного сосуда *У*, манометра *М* и газовых микровесов *W*, при помощи которых и производится определение уд. веса смеси редких газов. Как видно из сравнения фиг. 10 и фиг. 12 в последнем приборе вместо трубки с углем имеются газовые микровесы. Подготовка обоих приборов и способы обращения с ними одинаковы до определения суммы редких газов включительно. После определения суммы редких газов — таковые направляются в газовые микровесы для определения уд. веса. Газовые микровесы должны быть предварительно установлены, и воздух должен быть откачан из них при подготовке прибора к анализу.



Фиг. 15.

Газовые микровесы, сконструированные В. А. Соколовым, изображены на фиг. 13 и 14. *М* — корпус микровесов, представляющий собой латун-

¹ «Нефть. хоз.», 1930, № 8, Доклад на II всесоюзной газовой конференции в Ленинграде в апреле 1931 г. и «Методы исследования природных газов».

ную трубку с толстыми стенками, которая с одного конца закрыта наглухо, а на другом имеет фланец *F*. Крышка *K* четырьмя винтами может быть плотно привинчена к *F*; между крышкой и фланцем вставляется резиновая прокладка, покрываемая с обеих сторон тонким слоем обычной густой смазки для вакуумных кранов. *S* — круглое стекло, вмазанное на пилеине или на смолке в крышку. В центре крышки имеется отверстие, через которое можно наблюдать за качанием коромысла. Через отверстие *O* в микровесы выпускается газ. На фиг. 14 изображена втулка *A* с коромыслом. Втулка плотно входит в корпус микровесов, как это изображено на фиг. 15. По оси втулки просверлен канал диаметром около 2,5 мм, в котором помещается одно из плеч коромысла, представляющее собой стальную проволоку диаметром 0,5 мм с небольшим кусочком латуни на конце. Другое плечо коромысла представляет собой стеклянный баллон *B* диаметром 10 — 11 мм. Баллон присоединен к латунной пластинке, через которую проходят на резьбе два стальных острия, опирающиеся на стальную или агатовую пластинку. Стальная пластинка укреплена на полукруглом конце втулки *A*. Пластинка с остриями прикрывается крышкой в целях уменьшения вредного пространства (крышка обозначена пунктиром на фиг. 15). Регулировка чувствительности микровесов производится путем ввинчивания и вывинчивания стальных иголок. Для регулировки равновесия на стальную проволоку надевается тонкая медная или платиновая спираль: передвигая эту спираль, можно добиться равновесия коромысла при желаемом давлении газа.

Прежде чем делать определения уд. веса, микровесы должны быть отрегулированы. Коромысло вынимается из втулки *A* и устанавливается своими остриями на какой-либо небольшой стальной пластинке так, чтобы оно могло свободно качаться. Прежде всего необходимо коромысло довести до необходимой чувствительности, что производится следующим образом.

На стальную проволоку коромысла на расстоянии 10 — 15 мм от пластинки с остриями помещают какой-либо груз весом 0,2 — 0,5 мг. Подобным грузом может служить или полоска папиросной бумаги площадью 0,2 см² или небольшой отрезок медной проволоки диаметром 0,1 мм. Подвигивая иголки, добиваются такой чувствительности, чтобы при нагрузке коромысла упомянутым грузом противовес коромысла смещался бы вниз на несколько сантиметров.

Когда коромысло находится в микровесах, то смещение заостренного конца противовеса в 0,1 — 0,2 мм можно заметить глазом даже без увеличительного стекла, благодаря нанесенному на стекле *S* кресту. Следовательно, если при грузе 0,5 мг противовес опускается на 5 см, то чувствительность составляет приблизительно 0,001 мг. Необходимо следить за тем, чтобы коромысло все время оставалось в устойчивом равновесии, т. е. чтобы качания коромысла происходили свободно в ту и другую стороны.

Когда достигнута достаточная чувствительность, то коромысло со втулкой *A* вставляют в корпус микровесов, привинчивают крышку *K* и замечают то давление воздуха, при котором коромысло находится в равновесии, т. е. то давление, при котором острие противовеса находится против точки пересечения линий креста.

После этого весы готовы для определения. Воздух из микровесов откачивается и вместо него выпускается исследуемый газ и опять заме-

частся то давление газа, при котором коромысло находится в равновесии. Уд. вес газа

$$D = \frac{P_1}{P_2},$$

где:

P_1 — давление воздуха,

P_2 — давление газа.

То давление воздуха, при котором коромысло находится в равновесии, приходится выбирать заранее в зависимости от характера газа, его количества и требуемой точности его измерения.

Предположим, что коромысло находится в равновесии в воздухе при атмосферном давлении. Если испытуемый газ имеет очень небольшой уд. вес — в 5—6 раз меньший, чем уд. вес воздуха (например смеси гелия с более тяжелыми газами), то коромысло будет в равновесии в этом газе при давлении 5 — 6 ат. Точное измерение подобного давления представляет значительные неудобства, так как ртутный манометр должен иметь в этом случае высоту в несколько метров, а кроме того для измерения потребуется количество газа в 5 — 6 раз превосходящее нормальный объем микровесов. Поэтому если испытуемый газ имеет небольшой уд. вес, то необходимо отрегулировать коромысло так, чтобы равновесие наступало при давлении воздуха в несколько раз меньшем, чем атмосферное.

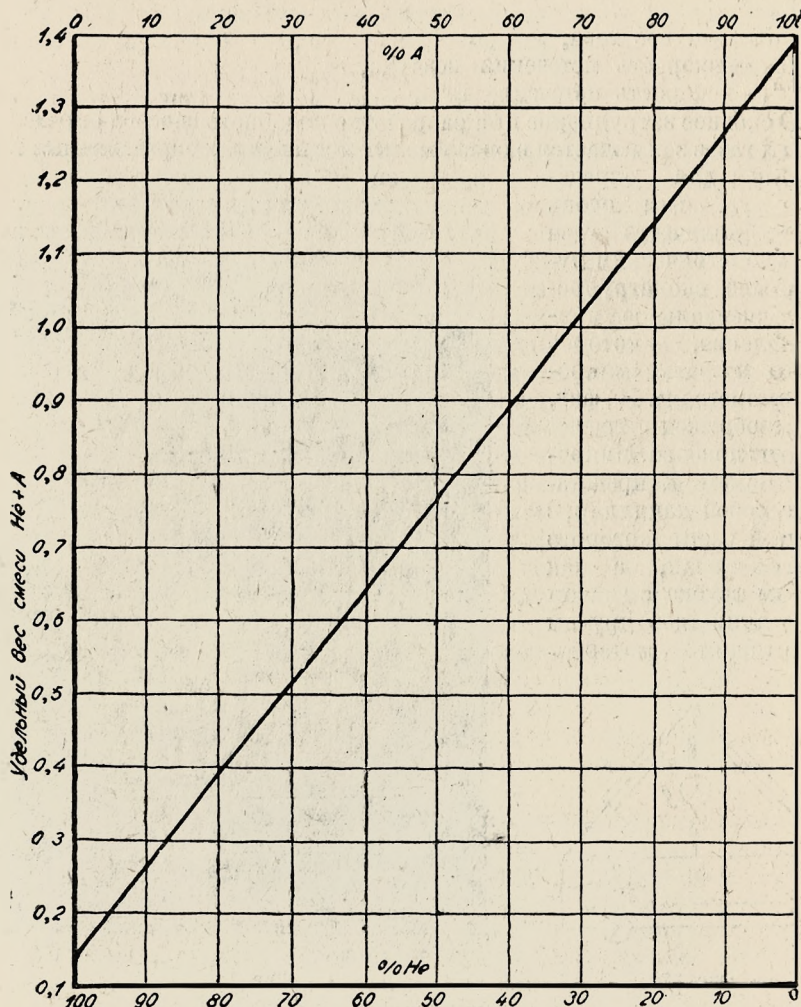
Предположим, что испытуемый газ представляет собой смесь гелия и аргона с уд. весом около единицы. Если равновесие наступает при давлении 70 мм ртутного столба, то для определения нам потребуется газа всего $\frac{70}{760}$ или около 0,1 нормального объема микровесов.

В описанных выше микровесах нормальный — геометрический — объем составлял около 2 см³. Таким образом для определения уд. веса упомянутой смеси He и Ar требуется около 0,2 см³. Если чувствительность микровесов составляет 0,001 мг, а объем баллона B равен приблизительно 2 см³, то точность определения будет около 0,4%. Если несколько пожертвовать точностью, то можно обойтись и значительно меньшим количеством газа, чем 0,2 см³. Для этого придется только изменить положение равновесия так, чтобы в воздухе оно наступало при меньшем давлении.

После определения уд. веса смеси редких газов содержание гелия и аргона по отдельности вычисляется по номограмме (фиг. 16), у которой по вертикальной оси отложен уд. вес смеси, а по горизонтальным — процентное содержание в смеси гелия и аргона. Зная сумму редких газов и процентное содержание в ней гелия и аргона, легко вычислить содержание как гелия, так и аргона в первоначально взятом для анализа образце газа.

Второй вариант прибора Соколова основан на анализе бинарной смеси гелия и аргона путем сравнения теплопроводности смеси и «стандартного» газа, при чем в качестве последнего берется чистый аргон. Схема аппарата для сравнения теплопроводности дана на фиг. 17, где K_1 — камера со «стандартным» газом, K_2 — камера, куда впускается испытуемая смесь редких газов (He + Ar), G — гальванометр, M — миллиамперметр. Все соединения произведены по схеме моста Уитстона, камеры герметично закрыты, и платиновая проволока, проходящая через камеру, хорошо изолирована от стенок камер. Аргон, применяемый в качестве «стандартного» газа, получается из воздуха. Шкала гальванометра градуируется в процентах содержания гелия в его смеси с аргонном. Аппарат для сравне-

ния теплопроводности присоединяется к прибору, изображенному на фиг. 12, на место газовых микровесов. Трубка крана 4 непосредственно присоединяется к камере K_2 . Общий вид подобного прибора, к которому добавлена еще осушающая трубка, изображен на фотографии (фиг. 18).



Фиг. 16.

Этот второй вариант прибора является очень удобным для аналитической работы, поскольку содержание гелия в смеси непосредственно указывается в процентах стрелкой на шкале гальванометра.

Третий вариант прибора основан, так же как и первый, на измерении удельного веса смеси редких газов, но только иным способом. В третьем варианте прибора определение удельного веса производится эффузион-

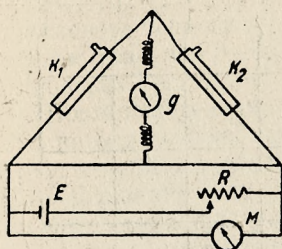
метрическим путем. Если какой-либо газ или, смесь газов выпускать через очень небольшое отверстие, то соблюдается следующий закон:

$$d = \frac{T_1^2}{T_2^2},$$

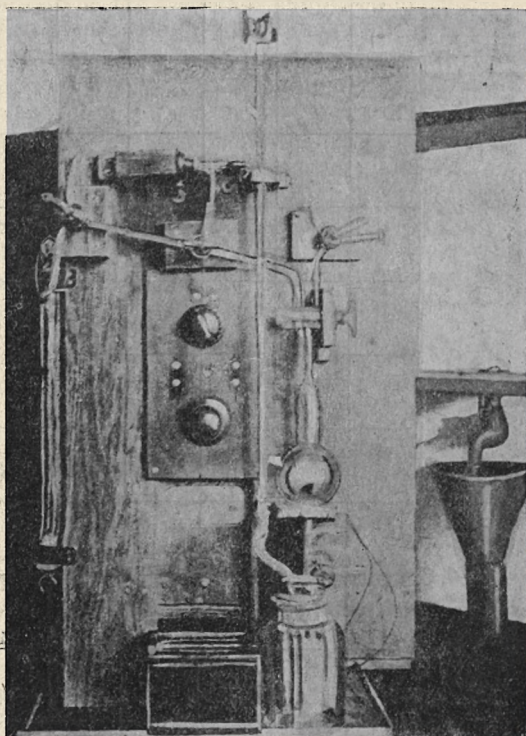
где:

d — уд. вес газа,
 T_2 — скорость истечения воздуха,
 T_1 — скорость истечения газа.

Основное затруднение при разработке подобного способа определения редких газов заключается в очень малых количествах определяемых газов, поэтому для определения уд. веса очень малых количеств газа эффузиометрическим путем было сконструировано специальное приспособление, которое можно назвать «микроэффузиометром». На фиг. 19 изображен третий вариант прибора. Микроэффузиометр E представляет собой капилляр, в верхней части которого имеется кран, а над краном трубка с гипсом или каким-либо другим подходящим материа-



Фиг. 17.



Фиг. 18.

лом, плотно пристающим к стенкам трубки. Толщина слоя пористого материала подбирается такой, чтобы скорость поднятия ртути по капиллярной трубке была плавная.

Испытуемая смесь редких газов из бюретки B направляется в трубку между кранами 1 и 4. Затем через кран 4 газ впускается в микроэффузиометр. Скорость опускания или поднятия ртути в капилляре измеряется секундомером. На капилляре нанесены метки для удобства отсчетов. В аналогичных же условиях определяется и скорость опускания или поднятия ртути в том случае, когда вместо газа берется воздух. Из величин

скоростей истечения для газа и воздуха определяется по вышеуказанной формуле уд. вес смеси редких газов, откуда и определяется процентное содержание гелия и аргона. Третий вариант прибора является наиболее простым.

Точность определения гелия и аргона на приборах Соколова без применения низких температур приблизительно одинакова с точностью определений на приборах с применением жидкого воздуха.

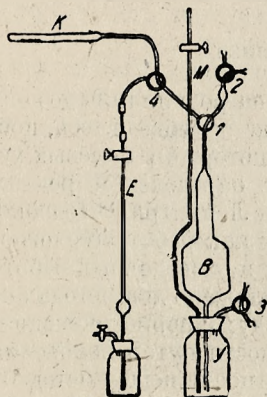
Определение редких газов в полевых условиях

При поисковых и разведочных работах на редкие газы до последнего времени определение гелия и аргона в газах не производилось, поскольку для этого требовался жидкий воздух, иметь который в полевых условиях не представлялось возможным. Поэтому для определения редких газов пробы газа обычно посылались в Москву или Ленинград. Подобное положение представляло большие неудобства, так как работа геологов происходила вслепую, из-за чего и темп поисковых и разведочных работ сильно задерживался. За последнее время было предложено два метода определения редких газов без применения жидкого воздуха: первоначально — метод Соколова с определением He и A по отдельности путем измерения физических свойств смеси редких газов, и вскоре после него — метод Черепенникова с определением He фракционировкой газа углем, охлажденным твердой уголекислотой. Применение этих методов дало возможность впервые в 1931 г. провести определение редких газов без применения жидкого воздуха в районах разведок. Следует заметить, что прибор Черепенникова является все-таки прибором стационарного типа. Большие количества ртути и уголекислоты в баллонах, требуемые для работы прибора, не дают возможности пользоваться им как переносным прибором при поисковых работах. В противоположность прибору Черепенникова приборы Соколова являются именно приборами переносного типа и вполне пригодны для анализов газа как при поисковой, так и разведочной работе. Количества ртути и реактивов, необходимые для работы прибора Соколова, очень невелики, так что прибор со всеми необходимыми для анализа реактивами легко может переноситься одним человеком.

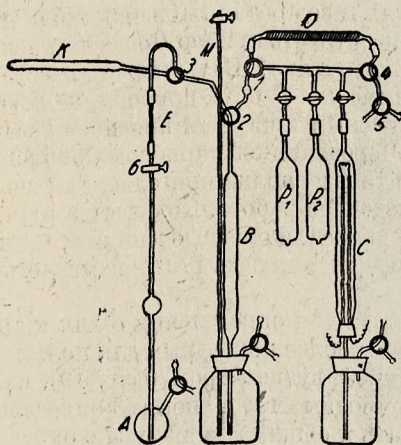
Из описанных выше приборов Соколова для определения гелия и аргона без применения низких температур наиболее пригодным для полевых условий является третий вариант с микроэффузиометром (фиг. 19), как наиболее простой. При исследованиях природных газов помимо определения редких газов, необходимо всегда делать и общий анализ газа с определением CO_2 и O_2 , суммы углеводородов, суммы азота и редких газов и т. п. Общий анализ газа можно производить или при помощи бюретки и пипеток Гемпеля или при помощи аппарата типа Орса. Для того чтобы по возможности упростить и облегчить полевую газовую лабораторию, могущую производить как общий анализ, так и анализ на гелий и аргон, в газовой лаборатории Московского нефтяного института им. акад. И. М. Губкина был сконструирован прибор, представляющий собой комбинацию аппаратов Орса и Соколова с микроэффузиометром. Этот комбинированный прибор представляет собой, таким образом, полевую газовую лабораторию. Прибор изображен на фиг. 20.

Левая часть представляет собой прибор Соколова с микроэффузиометром, а правая — аппарат Орса с пипеткой для сожжения и пипет-

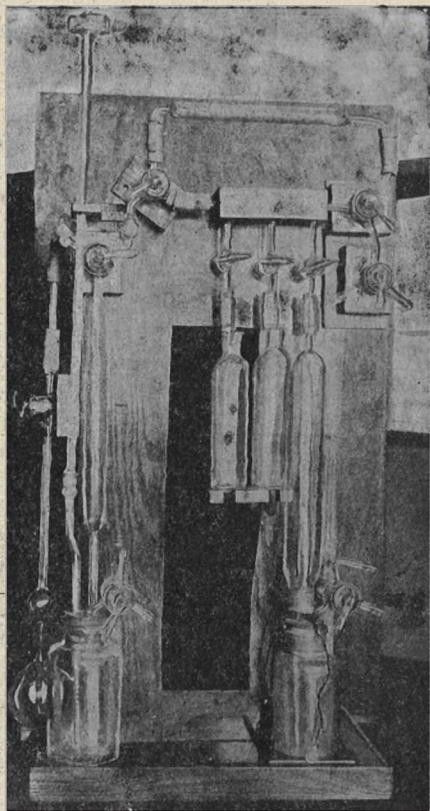
ками для поглощения CO_2 и O_2 . Первоначально производится общий анализ газа, после чего остаток, состоящий из азота и редких газов, осушается пропусканием его через трубку O с CaCl_2 или P_2O_5 , забирается в бюретку и направляется в трубку K с металлическим кальцием или смесью $\text{CaF} + \text{Li} + \text{Na}$ для поглощения азота. Остаток редких газов измеряется, а содержание He и A определяется при помощи микроэффузиометра.



Фиг. 19.



Фиг. 20.



Фиг. 21.

Весь прибор смонтирован на одной стойке, как это видно из фотографии (фиг. 21), и помещается в походном футляре. Емкость бюретки этого прибора составляет 50 см^3 . Количество ртути и количество реактивов, потребных для проведения 150 — 200 анализов, очень невелики и составляют в сумме по весу 6 — 7 кг. Кислород, потребный для сжигания газа при общем анализе, можно получать из бертолетовой соли на месте работ или возить его с собой в маленьком стальном баллоне емкостью 0,5 — 1 л под давлением 15 — 20 ат, или же получать его электролитическим путем, пользуясь в качестве источника тока несколькими сухими элементами.

Определение в газах неона, криптона и ксенона

При анализе на редкие газы, проводимом на каком-либо приборе, в котором применяется поглощение газа углем при температуре жидкого воздуха, из угля могут быть целиком откачаны гелий и неон. При анализах природных газов эта смесь гелия с неоном принимается за чистый гелий, так как многочисленные спектральные наблюдения показали, что в огромном большинстве случаев неон в природных газах встречается лишь в количествах, обозначаемых как «следы».

Поглощенные углем при температуре жидкого воздуха редкие газы представляют собой смесь аргона, криптона и ксенона. Эта смесь при анализах природных газов принимается за аргон, поскольку содержание криптона и ксенона, так же как и неона согласно работам Мурё очень мало по сравнению с аргоном.

Это не исключает, разумеется, возможности нахождения неона, криптона и ксенона в природных газах и в больших количествах, а кроме того неон, криптон и ксенон в значительных количествах могут быть получены из атмосферного воздуха при его сжижении на кислородных заводах. Атмосферный воздух в настоящее время является единственным источником, откуда добываются как неон, так и криптон и ксенон.

Для того чтобы определить неон в газе, в первую очередь необходимо выделить фракцию $\text{He} + \text{Ne}$, применяя для этой цели уголь, охлаждаемый жидким воздухом. Фракция $\text{He} + \text{Ne}$ представляет собой смесь только двух газов, а потому для определения He и Ne по отдельности можно применить те же физические методы, о которых было упомянуто выше при описании способов определения гелия и аргона без применения низких температур, т. е. измерение уд. веса газа, сравнение теплопроводности и т. д. Определение уд. веса смеси гелия и неона можно произвести или путем взвешивания баллончика со смесью $\text{He} + \text{Ne}$ по способу Пенчева (Pentscheff)¹ или при помощи газовых микровесов.² Измерение уд. веса малых количеств газа гораздо удобнее производить на газовых микровесах, поскольку этот способ обладает большей чувствительностью и большей точностью. Газовые микровесы, описанные выше и применявшиеся В. А. Соколовым для определения He и A , обладали чувствительностью около 0,001 мг. Если в микровесы впустить 2 см³ гелия, то можно будет определить в нем неон, если его содержание в гелии не меньше 0,1%; при 0,2 см³ гелия чувствительность газовых микровесов составит 1% неона в гелии и т. д. Чувствительность газовых микровесов может быть еще значительно повышена путем более тщательного изготовления деталей коромысла и путем применения микроскопа для наблюдения за положением коромысла.

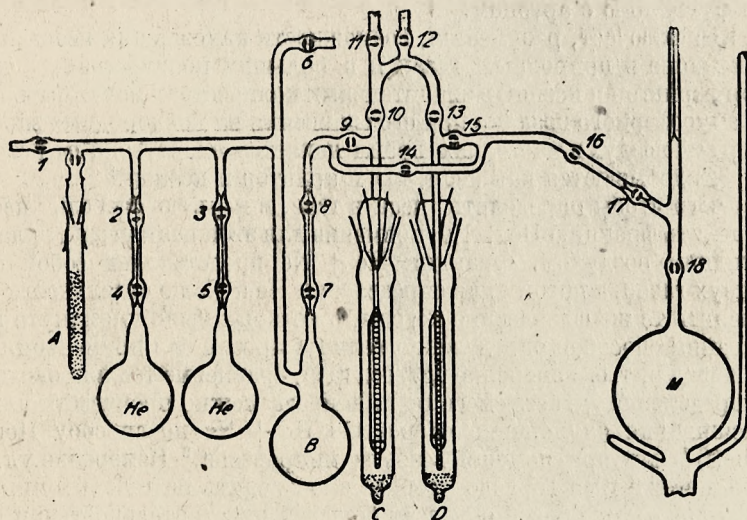
Значительно большей чувствительности можно добиться, применяя для определения неона в гелии способ сравнения теплопроводности.³ Схема аппарата для сравнения теплопроводности дана на фиг. 17. Если аппарат для сравнения теплопроводности мы присоединим к прибору для определения $\text{He} (+ \text{Ne})$ и $\text{A} (+ \text{Kr} + \text{Xe})$, изображенному на фиг. 10, то мы будем иметь возможность определять в газах как гелий, так и неон. Камера для «стандартного» газа должна быть, разумеется, заполнена ге-

¹ Comptes rendus, 189 (1929), 322.

² В. А. Соколов, «Нефт. хоз.», № 8, 1930.

³ В. А. Соколов, loc. cit.

лем. Теплопроводность газа в очень широкой степени не зависит от его плотности, и только при очень низких давлениях, начиная с 10^{-1} — 10^{-2} мм, теплопроводность одного и того же газа при изменении давления меняется заметным образом. В зависимости от количества исследуемых смесей He + Ne должно подбираться и давление в камере со стандартным газом. Если это давление измеряется миллиметрами, то при впуске исследуемой смеси можно и не доводить давление в камере с этой смесью точно до давления в камере со стандартным газом. Если же приходится иметь дело с очень малыми количествами смеси He + Ne, а следовательно, и давление в камере со стандартным газом приходится делать очень незначительным, то необходимо, чтобы при измерениях в камерах со стандартным и испытуемым газом были одинаковые давления.



Фиг. 22.

Для определения очень малых количеств гелия и неона Панетом и Урри¹ был сконструирован прибор, изображенный на фиг. 22. С и D представляют две камеры аппарата для сравнения теплопроводности, в которых имеются платиновые спирали с концами, выведенными наружу, M — манометр Мак-Леода, A — трубка с углем, B — колба, в которую поступает He и Ne из отдельных баллонов, присоединенных к кранам 4 и 5. Прибор предварительно эвакуируется, затем производится градуировка гальванометра, присоединенного к прибору по схеме, изображенной на фиг. 17. Для градуировки употребляются смеси гелия и неона известного состава.

Для определения криптона и ксенона Мурё был предложен метод, основанный на сравнении яркости спектральных линий испытуемого газа и эталона. Для подобных измерений фракцию A + Kr + Xe Мурё обогащал криптоном и ксеноном, для чего подвергал эту фракцию циркуляции над углем, охлаждавшемся хлористым метилом до -23° . Циркуляцию можно

¹ F. Paneth u. W. Urry — «Mikrochemie», «Emmich-Festschrift», 233 (1930).

производить на том же приборе Мурё для определения Ne и Ar. Криптон и ксенон с примесью аргона поглощаются углем, а главная масса аргона с небольшой примесью криптона и ксенона оставалась непоглощенной. Удалив непоглощенную часть и выделив из угля нагреванием фракцию Kr + Xe с небольшой примесью аргона, производят спектрофотометрические измерения интенсивности линий криптона ($5870,9 \text{ \AA}$) и ксенона ($4671,2 \text{ \AA}$), сравнивая их с интенсивностью этих же линий в эталонах, представляющих собой смеси в различных пропорциях аргона из воздуха с чистым аргоном, не содержащим криптона и ксенона.

Дальнейшее усовершенствование метода, произведенное Мурё и Лепаном, было основано на изучении зависимости интенсивности линий криптона, ксенона и аргона от давления газа. В результате этого исследования была составлена таблица, при помощи которой можно определить содержание Kr и Xe в смеси с аргоном по давлению, при котором делается одинаковой интенсивность соседних линий криптона ($5870,9 \text{ \AA}$) и аргона ($5860,5 \text{ \AA}$) и ксенона ($4671,2 \text{ \AA}$) и аргона ($4702,5 \text{ \AA}$).

ТАБЛИЦА 17

Давления, при которых интенсивности характеристических линий Kr и Xe одинаковы с интенсивностью характеристических линий Ar

Процент содержания Kr в Kr + Ar	$\lambda 5871 \text{ (Kr)} =$		Процент содержания Xe в Xe + Ar	$\lambda 4671 \text{ (Xe)} =$ $\lambda 4702,5 \text{ (Ar)}$
	$\lambda 5860,5 \text{ (Ar)}$	$\lambda 5912,3 \text{ (Ar)}$		
	мм	мм		мм
0,046	12,5	—	0,020	12,7
0,098	4,8	11,5	0,041	5,6
0,118	4,3	10	0,059	2,7
0,15	2,9	7,4	0,078	1,9
0,20	2,3	6,0		
0,32	1,5	3,7		
0,43	1,4	3,0		

Эта таблица справедлива лишь в том случае, если разрядная трубка имеет совершенно определенные размеры, которые в опытах Мурё и Лепана были следующими: длина трубки Шюкера 6 см, диаметр 1,2 мм, емкость 5 см^3 .

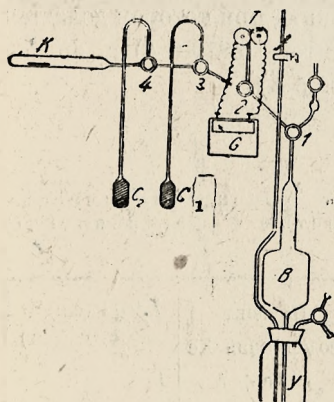
Полный анализ на редкие газы

Проведение полного анализа на редкие газы представляет собой очень сложную задачу, поскольку мы должны определить все пять редких газов по отдельности, из которых три — Ne, Kr, Xe — встречаются лишь в крайне незначительных количествах. Для полного анализа на редкие газы можно предложить следующий метод.

Если мы имеем бинарную смесь газов, то содержание каждого из компонентов может быть определено, как это было описано выше, путем изме-

рения физических свойств смеси, напр. уд. веса, теплопроводности и т. п. Так как полная смесь редких газов состоит из пяти компонентов, то прежде всего ее необходимо разделить на несколько фракций, и в каждой фракции должно быть не больше двух компонентов. Дальнейшая задача состоит в испытании физических свойств этих фракций, состоящих из бинарных смесей, откуда и можно будет вычислить содержание каждого из компонентов по отдельности.

Для полного анализа на редкие газы можно пользоваться прибором, схематически изображенным на фиг. 23. *B* — бюретка, *K* — трубка с металлическим кальцием, *C*₁ и *C*₂ — трубки с углем, *G* — гальванометр, *T* — аппарат для сравнения теплопроводности, состоящий из четырех камер — одна для испытуемого газа и три для «стандартов». При помощи



Фиг. 23.

переключателя можно провода из камеры с испытуемым газом присоединять к любой камере со стандартным газом. Прибор предварительно должен быть эвакуирован и из угля должны быть полностью удалены абсорбированные газы путем продолжительной откачки при нагревании угля до 300 — 400°. Откачку необходимо производить при помощи хорошего масляного или ртутного насоса. Для работы прибора необходима лишь одна трубка с углем *C*₁, другая же — *C*₂ — может быть употреблена для получения вакуума в приборе и откачки газов из угля трубки *C*₁. Погружая *C*₂ в жидкий воздух и нагревая *C*₁ до 300 — 400°, мы полностью удалим из *C*₁ абсорбированные газы, соединив *C*₁ и *C*₂ через краны 3 и 4.

В прибор должен впускаться газ, состоящий только из азота и редких газов и освобожденный от водяных паров. Нагревая металлический кальций, мы удалим из смеси азот и будем иметь в остатке только редкие газы. Погрузив трубку *C*₁ в жидкий воздух и сообщив ее с остальными частями прибора через кран 3, мы разделим редкие газы на две фракции He + Ne и A + Kr + Xe. Гелий и неон следует начисто откачать и затем направить в камеру для испытуемого газа аппарата *T*, провода которой присоединяются к камере со стандартным газом, представляющим собой чистый неон или гелий.

Определив He и Ne, из угля следует откачать аргон, что можно сделать, подняв температуру угля до минус 100°. Исследование чистоты аргона также производится в аппарате *T*, при чем провода камеры с испытуемым газом присоединяются к стандартной камере с аргоном. Наконец, подняв температуру угля до комнатной (или выше), откачивают криптон и ксенон, которые также направляются в камеру для испытуемого газа аппарата *T*, из которой предварительно должен быть удален бывший перед этим в ней аргон. Для определения криптона и ксенона эталоном служит или чистый криптон или чистый ксенон. Градуировку гальванометра можно производить, подвергая очистке в этом же приборе гелий или неон, аргон и т. п., получаемые из отдельных присоединенных к прибору баллонов.

Определение редких газов в минералах и водах

Методы определения редких газов в минералах и водах отличаются от методов определения редких газов в природных газах лишь тем, что первые требуют предварительной обработки исследуемого материала для извлечения из него газов. Самое определение редких газов в минералах производится на тех же приборах, которые были описаны выше для определения He, Ne и т. д. в природных газах. При исследовании минералов задача состоит в том, чтобы извлечь содержащиеся в них газы и направить в прибор для анализа газов. При исследовании вод необходимо извлечь все растворенные газы и затем уже их анализировать.

Для извлечения газов из минералов существует несколько способов, а именно: способ измельчения, способ нагревания и способ разложения. Минералы, содержащие значительные количества гелия, как монацит, торпанит — уже в сравнительно больших кусках сами отдают гелий. Напр. куски монацита в сутки отдают $0,002 \text{ см}^3$ гелия на 1 кг минерала. Торпанит в вакууме отдает в сутки на 1 кг $0,069 \text{ см}^3$ гелия. Потеря гелия монацитом и торпанитом идет значительно быстрее, чем образование гелия в минерале в результате радиоактивного распада. Поэтому при обычных лабораторных условиях минерал через $1\frac{1}{2}$ — 2 года теряет почти весь свой гелий. При измельчении минерала отдача газа увеличивается с уменьшением размеров частиц, но до известных пределов. Согласно исследованию Грэя при измельчении торпанита до частиц, размером 9μ — минерал отдает 16% содержащегося в нем гелия. При измельчении до частиц размером 3μ торпанит отдает 28% гелия. Однако дальнейшее измельчение не увеличивает процента отдачи. Таким образом путем измельчения можно извлечь из минерала лишь небольшую часть содержащихся в нем газов.

Вторым способом извлечения редких газов из минералов является их нагревание. Ниже 250° радиоактивные минералы практически гелий не отдают, при 600 — 800° отдача идет довольно быстро, однако для полного извлечения гелия необходимо нагревание до $1\,000$ — $1\,200^\circ$. Нагревание минерала до подобной температуры удобнее всего производить в вакууме в стальной трубе; такими материалами, как кварц и фарфор, пользоваться нельзя, так как гелий через них при $1\,000$ — $1\,200^\circ$ быстро диффундирует. Нагревание следует производить до тех пор, пока из минерала не перестанет откачиваться газ.

Третий способ извлечения редких газов представляет собой химическое разложение минералов при помощи KHSO_4 или H_2SO_4 . В первом случае смесь равных частей измельченного минерала KHSO_4 нагревается в тугоплавкой стеклянной или фарфоровой трубке в атмосфере CO_2 . При 250° начинается выделение газа, которое при 400° заканчивается. Во втором случае измельченный минерал обливается разведенной серной кислотой (1 ч. H_2SO_4 на 4 ч. H_2O) и нагревается до 150° . Нагревание производится в атмосфере CO_2 или в вакууме.

При работе каким-либо из вышеописанных способов в редких газах могут оказаться и другие газы, как H_2S , CO_2 , CO и т. п., которые всегда желательно бывает определить и удалить в тех случаях, когда требуется полный анализ газа.

Определение редких газов в водах, так же как и определение редких газов в минералах, производится на тех же приборах, как и для газов.

В образце какой-либо воды редкие газы находятся в растворенном состоянии. Задача заключается в том, чтобы извлечь из воды растворенные в ней газы и перевести в прибор для анализа. Для этой цели к прибору для анализа газа можно присоединить какую-либо колбу и между прибором и колбой вставить трубку с CaCl_2 для осушения газа. Прибор, колба и все соединения предварительно эвакуируются, а затем в колбу через кран впускается исследуемая вода, при чем последняя, попадая в безвоздушное пространство, вскипает и выделяет все растворенные газы, которые затем и забираются в прибор для анализа.

Глава третья

НАХОЖДЕНИЕ РЕДКИХ ГАЗОВ В ПРИРОДЕ

Редкие газы встречаются — хотя в большинстве случаев и в очень небольших количествах — почти во всех природных газах, включая сюда и атмосферный воздух, в минералах и в водах минеральных источников.

Все редкие газы, кроме гелия, а именно А, Ne, Kr, Xe, были впервые найдены в атмосферном воздухе, который и до настоящего времени является единственным источником промышленной добычи этих газов. Гелий впервые был найден в минералах, а уже затем после открытия остальных редких газов был найден и в атмосферном воздухе. Таким образом в атмосферном воздухе содержатся все пять редких газов. В табл. 18 дано содержание редких газов в атмосферном воздухе. Поскольку определение редких газов в атмосфере, сделанные различными исследователями, несколько отличаются друг от друга, то в таблице приведены средние наиболее вероятные величины.

ТАБЛИЦА 18

Содержание редких газов в атмосферном воздухе, атмосферном азоте и неочищенном аргоне ¹

Г а з	В о з д у х е		Объемные проценты в азоте	Объемные проценты в аргоне
	Объемные проценты	Весовые проценты		
Аргон	0,9325 ²	1,2862	1,183	99,74
Неон	0,0018 ²	0,0012	0,0023	0,19
Гелий	0,0005 ²	0,00007	0,00063	0,054
Криптон	0,0001 ²	0,0003	0,00013	0,011
Ксенон	0,000009 ²	0,00004	0,000012	0,001

Содержание редких газов в атмосферном воздухе несколько меняется с высотой. Чем выше, тем в большем количестве воздух обогащен легкими газами в ущерб тяжелым. Однако это изменение состава воздуха становится заметным лишь при очень больших высотах. На высоте 8—10 км состав воздуха почти такой же, как и на высоте уровня моря. В пробах

¹ Abbe's — „Handbuch der anorganischen Chemie“, 1928.

² Согласно другим данным, содержание аргона составляет 0,94%, неона—0,00123%, гелия—0,0004%, криптона—0,00005% и ксенона—0,000006%.

воздуха, взятых с высоты 10 км, было замечено лишь небольшое увеличение процентного содержания наиболее легких из известных газов — водорода и гелия.

Джинсом (Jeans) были произведены расчеты содержания различных газов в воздухе на разных высотах, которые и приводим в табл. 19.

ТАБЛИЦА 19

Состав воздуха на различных высотах

Газ	В ы с о т а в к и л о м е т р а х							
	0		20		80		160	
	Число молекул газа в 1 объеме воздуха	Состав в процентах	Число молекул газа в 1 объеме воздуха	Состав в процентах	Число молекул газа в 1 объеме воздуха	Состав в процентах	Число молекул газа в 1 объеме воздуха	Состав в процентах
H ₂	100 · 10 ¹³	0,01	80 · 10 ¹³	0,16	4300 · 10 ¹¹	87,6	1820 · 10 ¹¹	97,1
He	4 · 10 ¹³	0,0004	26 · 10 ¹³	0,0052	73 · 10 ¹¹	1,5	13 · 10 ¹¹	0,7
Ne	12,5 · 10 ¹³	0,0012	1,4 · 10 ¹³	0,0028	0,3 · 10 ¹¹	0,006	0,5 · 10 ⁷	0,3
N ₂	780300 · 10 ¹³	78,03	42900 · 10 ¹³	85,5	520 · 10 ¹¹	10,4	35 · 10 ⁷	1,9
O ₂	209900 · 10 ¹³	20,99	7000 · 10 ¹³	14,0	25 · 10 ¹¹	0,5	0,3 · 10 ⁷	
A	9400 · 10 ¹³	0,94	139 · 10 ¹³	0,28	0,04 · 10 ¹¹		10 ²	
Kr	10 · 10 ¹³	0,0001	2 · 10 ¹⁰	4 · 10 ⁻⁶	0		0	
He	1,2 · 10 ¹³	0,00001	2 · 10 ⁸	4 · 10 ⁻¹⁰	0		0	
В сумме	10 ¹⁹		5 · 10 ¹⁷		5 · 10 ¹⁴		2 · 10 ¹⁴	

Нахождение редких газов в природных газах

Под природными газами мы подразумеваем все те газы, которые так или иначе выделяются из недр земли, включая сюда газы, выделяющиеся из нефтяных и газовых скважин, из естественных сухих и мокрых выходов, из рудников и минеральных источников, из копей и шахт, а также и газы вулканические.

Газы минеральных источников. Различные минеральные горячие и холодные источники, родники и ключи, выходя на земную поверхность, выносят с собой пузыри газов. Совершенно очевидно, что часть газа остается растворенной в воде и выделяется из нее при соответствующих изменениях температуры и давления. Количество газов, выделяющихся из минеральных источников, очень невелико. Как в Европе, так и в Америке и других странах газы наиболее известных минеральных источников исследованы в отношении их состава и содержания гелия и других редких газов. Ниже мы приводим таблицы состава и дебита газов минеральных источников, находящихся в различных странах.

Из табл. 20 видно, что содержание гелия в термальных источниках Франции, Бельгии, Испании и Португалии и французских колоний достигает в четырех случаях (из 108) величины 8 — 10%, в одном случае составляет 5,7%, в пятнадцати случаях больше 1%, и в остальных слу-

чаях составляет меньше 1%, дохода в девяти случаях практически до нуля (десятитысячные и сотысячные доли процента). Содержание аргона подвержено меньшим колебаниям — именно от 0,01 до 1,6%. Самый мощный по дебиту газа источник дает в год около 30 тыс. м³ газа. Наибольшее количество гелия, даваемое одним источником, составляет 37,9 м³ в год.

Аналогичная же картина наблюдается и для термальных источников Средней Европы, Италии и Англии (табл. 21).

В газах минеральных источников Японии найдено было в пятнадцати случаях содержание гелия от 0,002 до 0,2%. В десяти случаях гелий не был обнаружен.

Как видно из приведенных таблиц, газы минеральных источников в большинстве случаев содержат в себе гелий, аргон и другие редкие газы. Однако количества этих газов очень незначительны.

Газы нефтяных и газовых скважин. Количество газов, выделяющихся из нефтяных и газовых скважин, несоизмеримо велики по сравнению с количеством газов, выделяющихся из минеральных источников. Именно эти газы, выделяющиеся из искусственных выходов (скважин), обычно и подразумеваются, когда говорят о «природных» или естественных газах («Natural gas» по-английски и «Erdgas» по-немецки). Число известных в Европе (кроме СССР) газовых сухих выходов сравнительно очень невелико. Состав европейских газов приведен в табл. 22 и 23.

Как видно из табл. 22 и 23 содержание гелия и аргона в газах сухих выходов значительно ниже, чем в газах минеральных источников. Но вследствие того, что дебит газовых скважин очень велик по сравнению с таковым у минеральных источников, общее количество гелия, выделяемое некоторыми скважинами, сравнительно велико и во много раз превышает количество гелия, выделяемое минеральными источниками. Максимальное из всех скважин содержание гелия составляет 0,35%. Одна скважина (Nepengamme) дает в год 25 000 м³ гелия при содержании всего 0,014%. Другая скважина (Vaux en Bugey) дает в год 20 000 м³ гелия при содержании 0,019%.

В САСШ утилизация природных газов является крупной отраслью промышленности, стоимость ежегодной продукции которой перед кризисом составляла около 1 млрд. золотых рублей. Общее количество добытого природного газа в 1930 г. превысило 50 млрд. м³ и составляло около 95% мировой добычи. Совершенно естественно, что гелий в значительных количествах впервые был найден в природных газах Америки, которая в настоящее время и является монополистом по добыче гелия.

В результате обследования многочисленных нефтяных и газовых скважин в САСШ было найдено несколько гелиеносных районов, из которых три, находящиеся в штатах Канзас, Техас и Колорадо, обладают колоссальными запасами гелия. В табл. 24, 25, 26 даны анализы американских газов, содержащих гелий.

Из таблиц видно, что содержание гелия во многих случаях превышает 1% и в одном случае доходит до 8%, что является наиболее высоким содержанием гелия в природном газе, выделяющемся из скважины. Рассматривая таблицы, не следует делать вывода, что все американские газы содержат гелий, так как сюда не включены сотни анализов различных газов, которые показали отсутствие гелия.

ТАБЛИЦА 20

Состав газов термальных источников Франции, Бельгии, Испа

№№ по порядку	Место	Источник	Содержание в процентах			
			CO ₂	N ₂	He + (Ne)	A + (Kr + Xe)
Франция						
1	Aix de Bains	Sce. Alun	—	—	0,037	1,153
2	" " " " " " " "	du Soufre	4	94,79	0,03	1,18
3	Audinac	Chaude	4,33	94,67	0,0028	1,0012
4	" " " " " " " "	des Jeux	4,30	94,63	0,006	1,064
5	Aix les Thermes . . .	Vigterie	0	98,45	0,097	1,453
6	Bagnères de Bigorre .	Salies	3,14	95,49	0,048	1,322
7	" " Lucnon	Bordeu No 1	0,48	97,565	0,084	1,311
8	" " " " " " " "	" No 2	0,33	95,745	0,155	1,310
9	" " " " " " " "	Bosquet No 2	0,30	95,75	0,314	1,197
10	" " " " " " " "	Ferras Enceinte	0	96,085	0,285	1,23
11	" " " " " " " "	Humages	0,415	91,815	0,266	1,341
12	" " " " " " " "	Lepape	1,677	93,117	0,0015	1,192
13	" " " " " " " "	du rre = 1	—	92,40	0,284	1,316
14	" " " " " " " "	Richard Nouvelle	0,21	95,973	0,226	1,333
15	" " " " " " " "	du Saule No 2	—	94,826	0,323	1,271
16	Bains les Bains . . .	Savonneuse	—	94,07	0,198	1,042
17	Balaruc	Romahe	31,03	67,916	0,056	0,998
18	Beaucens	de l'Etablissement	1,4	90,73	0,44	1,03
19	" " " " " " " "	de la Grange	0,76	91,12	0,45	1,07
20	Burbon d'Archambault.	Thermale	49,81	48,96	0,58	0,45
21	Bourbon Lancy . . .	Descures	5,75	90,86	2,09	1,30
22	" " " " " " " "	Lymbe	4,9	91,654	1,835	1,08
23	" " " " " " " "	Reine	2,56	93,746	1,885	1,149
24	" " " " " " " "	St Léger	3,1	93,59	1,912	1,196
25	" " " " " " " "	Valois	3,81	92,70	1,844	1,116
26	Bussang	des Demoiselles	82,71	16,72	0,328	1,242
27	Cambo		0	98,49	0,75	
28	Canterets	Bois Vieux	Следы	98,48	0,102	1,418
29	" " " " " " " "	Sce. César		98,55	0,165	1,275
30	" " " " " " " "	Mauhourat	0	98,47	0,04	1,49
31	" " " " " " " "	des Oeu's	0,6	97,76	0,059	1,581
32	" " " " " " " "	de la Raillère	0	98,508	0,115	1,377
33	Châtel Guyon	Subler	97,04	2,036	0,0006	0,0234
34	Colombières sur Orb .		96,60	3,10	0,015	0,055
35	" " " " " " " "	de la „Caraplace“	98,75	0,99	0,004	0,025
36	" " " " " " " "	de la Galerie	94,70	4,48	0,02	0,08
37	" " " " " " " "	de la Galerie Nouvelle	97	2,764	0,012	0,076
38	" " " " " " " "	du Ruisseau d'Arles	85,50	10,14	0,05	0,31
39	Dax	Nehé	1,3	96,26	0,0174	1,222
40	" " " " " " " "	du Trou des Pauvres	1,9	96,20	0,005	1,195
41	Decize	St. Aré	20,90	77,21	1,155	0,739
42	Eaux Bonnes	Vieulle	0	98,19	0,60	1,21
43	" Chaudes	Esquiritte	0	98,57	0,140	1,29

нии, Португалии и французских колоний

Содержание RaEm в Curie · 10 ⁻¹² в 1 см ³	Дебит в м ³ в год			Отношения		
	Газ	He (+ Ne)	A (+ Kr + Xe)	$\frac{A}{N_2}$ в газе $\frac{A}{N_2}$ в воздухе	$\frac{Kr}{A}$ в газе $\frac{Kr}{A}$ в воздухе	$\frac{Xe}{A}$ в газе $\frac{Xe}{A}$ в воздухе
22,5	—	—	—	—	—	—
0,59	10,512	0,0003	0,105	1,05 0,90	1,2	1,6
—	—	—	—	0,96	—	—
14,76	560,64	0,513	8,217	1,25	—	—
14,76	—	—	—	1,17	1,1	1,6
118,05	—	—	—	1,11	1,2	1,6
90,92	—	—	—	1,10	—	—
27,02	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	1,08	1,2	1,2
—	—	—	—	—	—	—
65,96	—	—	—	1,20	1,2	—
—	—	—	—	—	—	—
60,74	—	—	—	1,135	1,2	1,9
22,50	4,891	0,0513	0,0097	0,93	—	—
—	—	—	—	—	—	—
10,06	6,35	0,65	0,28	0,96	—	—
10,36	19,360	0,207	0,087	0,99	—	—
1,17	—	—	—	0,77	1,5	1,6
—	1,5	0,031	0,019	—	—	—
13	547,5	0,010	0,006	1,01	—	—
—	—	—	—	1,04	—	—
—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	1,22	—	—
—	—	—	—	0,64	—	—
—	—	—	—	1,22	—	—
3,50	0,365	0,0006	0,004	1,09	1,2	—
—	—	—	—	1,29	—	—
1,71	—	—	—	1,37	—	—
3,80	6,920	0,0953	0,008	1,186	1,3	1,2
< 1,25	—	—	—	0,968	—	—
6,90	15768	2,428	8,609	1,47	—	—
—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—
30	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—
3,60	—	—	—	1,076	—	—
—	—	—	—	1,05	—	—
—	—	—	—	—	—	—
< 4,25	10,95	0,065	0,133	1,04	—	—
< 4,25	—	—	—	1,10	—	—

№№ по порядку	Место	Источник	Содержание в процентах			
			CO ₂	N ₂	He + (Ne)	A + (Kr + Xe)
44	Evaux	Sca. du Bassin Oval	6,7	90,62	1,673	1,007
45	"	de l'Escalier	4,28	93,05	1,535	1,133
46	"	du Puit César	8,89	88,47	1,625	1,018
47	"	du Milieu	6,05	90,7	1,781	1,024
48	"	Vaporarium	8,04	89,31	1,655	0,992
49	"	Vesta	2,07	90,983	1,365	1,052
50	Fumades	Zoé	3,10	88,77	0,0041	1,026
51	Grisy	No 2	2,70	88,77	0,0041	1,026
52	"	d'Ys	1,15	95,5	2,18	1,18
53	La Bourboule	" Choussy	94,5	5,34	0,01	0,10
54	" Chaldette	"	2,75	95,17	0,77	1,31
55	" Courtavaux	"	4,57	85,75	0,102	1,078
56	Lamalou	de Bourges	98,90	1,06	0,0028	0,029
57	"	de la Galerie	98,64	0,97	< 0,00005	0,025
58	"	No 22	88,45	10,43	0,11	0,16
59	"	Puits No 2	99,45	0,45	0,001	0,01
60	"	Oselaide	99,5	—	0,005	
61	la Trolrière	"	96,73	2,90	0,002	0,0515
62	Longwy	de Récollets	0,5	98,12	0,0146	1,365
63	Luxeuil	Bain des Dames	0,83	97,15	0,74	1,28
64	"	Grand Bain	1,6	96,36	0,735	1,305
65	Maizières	Romaine	1,7	91,71	5,77	0,82
66	Martre d'Artière	des Sondages	98,80	1,15	0,00065	0,016
67	Monte Dore	des Chanteurs	99,39	0,436	0,006	
68	Nancy	Ste Marie	1,75	95,36	1,60	1,29
69	Néris	César	11,86	86,29	0,97	0,88
70	Niederbronn	"	5,16	92,15	1,68	1,01
71	Ogeu	Peyré	Следы	87,92	1,08	
72	Pechelbronn	Thermale	26,05	65,31	1,09	0,78
73	Plombières	des Capucins	1	88,65	0,036	1,414
74	"	du Crucifix	Следы	95,14	0,201	1,359
75	"	No 3	"	94,505	0,120	1,375
76	"	No 5	1,58	95,32	0,104	1,546
77	"	Vanquelin	Следы	98,15	0,207	1,643
78	Pougens	St Léger	97,98	1,99	0,003	0,013
79	"	St Léon	89,29	10,56	0,054	0,033
80	Royat	César	99,5	0,393	0,005	
81	Sail les Bains	du Hamel	0,29	97,39	0,50	1,22
82	St Amand	Vauban	3,80	94,868	0,112	1,22
83	St Honoré	Crevasse	2,20	95,76	0,893	1,147
84	St Julien	"	99,80	0,148	0,00003	0,00397
85	St Priest des Champs	Baisle	98,96	0,907	0,007	0,016
86	Salins Moutiers	"	41,50	57,83	0,224	0,446
87	Santenay	Carnot	1,80	88,10	9,40	0,70

Содержание RaEm в Curie · 10 ⁻¹² в 1 см ³	Дебит в м ³ в год			Отношения		
	Газ	He (+ Ne)	A, (+ Kr + Xe)	A N ₂ в газе	Kr A в газе	Xe A в газе
				A N ₂ в воздухе	Kr A в воздухе	Xe A в воздухе
—	15,0	0,250	0,15	—	—	—
—	35,0	0,537	0,397	—	—	—
80,09	110,0	1,787	1,120	—	—	—
—	80,3	1,430	0,82	—	—	—
—	85,0	1,407	0,843	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—
0,88	—	—	—	0,90	—	—
39,40	—	—	—	0,978	—	—
21,80	—	—	—	1,04	—	—
141,50	30484 8	3,048	30,484	1,58	1,8	2,2
82,50	16,8	0,129	0,221	1,166	—	—
—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—
< 4,25	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—
< 0,58	—	—	—	1,178	1,2	1,9
8,0	22,955	0,170	0,293	1,11	—	—
3,2	36,354	0,268	0,473	1,14	1,4	1,6
9,45	18,250	1,053	0,150	0,76	—	—
—	—	—	—	—	—	—
< 4,25	—	—	—	0,186	—	—
3,36	—	—	—	1,14	1,5	1,9
5,88	3504,0	33,99	30,83	1,016	—	—
—	—	—	—	0,916	—	—
< 4,25	—	—	—	1,03	—	—
—	3504,0	37,90	27,0	—	—	—
33,77	—	—	—	1,356	—	—
—	—	—	—	1,21	—	—
78,51	14,381	0,017	0,202	1,23	1,2	1,6
45,03	—	—	—	1,37	—	—
86,26	17,52	0,036	0,288	1,41	1,4	1,9
< 1,25	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—
< 4,25	—	—	—	1,076	—	—
—	—	—	—	—	—	—
76,8	—	—	—	1,08	—	—
< 1,25	—	—	—	1,016	1,3	1,2
—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—
4,25	—	—	—	0,65	—	—
4,60	179,0	17,845	1,125	0,724	—	—

№ по порядку	Место	Источник	Содержание в процентах			
			CO ₂	N ₂	He + (Ne)	A + (Kr + Xe)
88	Santenay	Sce. de la Fontaine salée	3,03	87,79	8,40	0,78
89	"	" Lithium	3,10	86,957	10,138	0,705
90	"	" Sant na	1,77	87,16	10,31	0,76
91	Soulzmatt	" Communale	96,16	3,71	0,0006	0,0104
92	Tercis	" de la Bagnère	2,70	96,00	1, 5	—
93	Uriage	"	4,15	93,98	0,932	0,938
94	Vichy	" des Célestins	84,5	15,07	0,123	0,302
95	"	" Chomel	99,894	0,162	0,015	0,0027
96	"	" Grand Grille	99,47	0,43	0,0018	0,0172
<i>Бельгия, Испания, Португалия</i>						
1	Baudour (Бельгия) . .	Sce. Elisabeth	3,60	95,00	0,05	1,35
2	Spa (Бельгия)	" du Tonnelet	84,25	15,296	0,064	0,215
3	La Aliseda (Испания)	" St. Joseph	6,3	92,68	0,0046	1,015
4	Panticosa (Испания)	" St. Augustin	0,85	97,36	0,0123	1,224
5	"	" del Estomado	0,90	97,84	0,0378	1,22
6	"	" del Higado	0,36	97,83	0,0175	1,322
7	Caldellas (Португалия)	" Poco do Carvalo	—	96,40	0,017	1,143
8	Luso (Португалия) . .	"	—	83,58	0,005	—
<i>Французские колонии</i>						
1	Hamman Mèlouan (Alger)	Sce. des Europeéens	6,50	92,184	0,043	0,973
2	Antsirabe (Madagascar)	" de l'Abattoir	99,33	0,63	0,0004	0,011
3	"	" Perrier de la Bathie	99,19	0,77	0,0 03	0,013
4	"	" Ranovisy	98,94	0,90	0,00004	0,015
5	Antsirakély (Madagascar)	" du Nord	98,53	1,37	0,0015	0,026
6	Antsirakély (Madagascar)	" du Sud	99,27	0,68	0,00005	1,012
7	Antsiravory (Madagascar)	"	98,8	—	1,16	—
8	Raimanandro (Madagascar)	"	97,33	2,51	0,0027	0,062
9	Ramonafana sur Namorona	"	0,55	97,55	0,56	1,35
10	Cilaos (Réunion) . . .	" Principale	9 08	0,87	0,0010	0,016
11	"	" Piscine No 1	98,96	0,99	0,0012	0,017
12	Hellbourg (Réunion) .	" Principale	89,34	10,14	0,012	0,237

Содержание RaEm в Curie · 10 ⁻¹² в 1 см ³	Дебит в м ³ в год			Отношения		
	Газ	He (+ Ne)	A (+ Kr + Xe)	$\frac{A}{N_2}$ в газе $\frac{A}{N_2}$ в воздухе	$\frac{Kr}{A}$ в газе $\frac{Kr}{A}$ в воздухе	$\frac{Xe}{A}$ в газе $\frac{Xe}{A}$ в воздухе
3,29	—	—	—	0,75	—	—
3,36	51,0	5,182	0,367	0,71	—	—
—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	2,48	—	—
1,02	—	—	—	—	—	—
0,95	—	—	—	—	—	—
1,58	—	—	—	0,84	1,2	1,9
4,09	—	—	—	1,634	1,4	1,9
0,30	—	—	—	2,85	1,5	2,5
—	578,0	0,290	7,8	—	—	—
1,25	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—
—	7433,2	0,342	75,477	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—
—	34,165	0,013	0,417	—	—	—
23,24	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—
8,8	—	—	—	1,45	—	—
5,01	—	—	—	1,36	—	—
0,36	—	—	—	1,38	—	—
14,3	—	—	—	1,58	—	—
0,86	—	—	—	1,40	—	—
2,61	—	—	—	—	—	—
2,04	—	—	—	2,06	—	—
4,55	—	—	—	1,15	—	—
3,18	—	—	—	1,56	—	—
1,6	—	—	—	1,45	—	—
1,04	—	—	—	1,96	—	—

ТАБЛИЦА 21

Содержание редких газов в газах термальных источников
Средней Европы, Италии и Англии

№ по порядку	Место	% He	% A	Основная составная часть газов	Источник
<i>Средняя Европа</i>					
1	Pechtoldsdorf bei Wien .	—	1,1 —	N ₂	
2	Vöslau bei Wien	—	1,2 —	N ₂	
3	Bad Gastein	—	1,33 —	CO ₂	
4	" "	1,18	0,169	CO ₂	
5	Wiesbaden	—	1,7 —	85% CO ₂ , 13% N ₂	Kochbrunnen
6	"	—	4,9 —	32% CO ₂ , 63% N ₂	Schützeuhofquelle
7	"	—	2,0 —	78% CO ₂ , 18% N ₂	Adlerquelle
8	Baden-Baden	0,015	—	—	Kirchenstollengas
9	"	0,004	—	—	Murquell
10	"	0,001	—	—	Haupt
11	"	0,001	—	—	Ursprungs
12	"	0,0003	—	—	Büttquell
13	"	0,85	—	N ₂	Höllgasstollen
14	"	0,009	—	—	Friedrichsstollen
15	"	следы	—	—	Klosterquelle
16	Badenweiler	0,004	—	—	Markgrafstollengas
17	Wildbad	0,71	1,56	N ₂	Quellgas
18	Baden (Schwz)	—	1,20	—	—
19	Deckershof	0,0002	—	—	Warme Gasansstromung
<i>Италия</i>					
20	Abano Bagni (Padua) . .	—	1,5 —	—	
21	Casciana (Pisa)	—	0,82 —	—	
<i>Англия</i>					
22	Bath	0,12	1,38	—	
23	"	0,03	1,38 —	—	
24	"	0,174	1,13 —	—	
25	"	0,16	— —	—	
26	Buxton	—	2,0 —	—	
27	Middle brough	—	0,4 —	—	Allhusen's Well
28	Harrogate	—	7,0(?) —	—	Old sulphur Well
29	Strathpeffer	—	2,2 —	—	—
30	Middle brough	—	1,24 —	—	Salzsoolen

Поскольку американские гелиевые месторождения являются единственными в мире по своей мощности, мы остановимся на них поподробнее.

В штате Тексас следует отметить два наиболее крупных месторождения, именно—Петролия и Амарильо. Месторождение Петролия было открыто в 1907 г., когда первые пробуренные скважины дали фонтаны

ТАБЛИЦА 22

Содержание N_2 , А и не сухих выходов газов Центральной Европы

Местонахождение выхода газа	Содержание в процентах			Главная составная часть	Радиоактив- ность в от- носительных единицах	Ежегодный дебит $М^3$ в $м^3$
	N_2	А	He			
Neuengamme	—	0,05	0,015	CH_4	580	25 000
"	—	—	0,025			
"	—	0,037	0,016			
"	3,32	—	0,0141			
Kissarmas (Siebenbürgen)	0,73	—	0,0014			
Wels (Österreich)	—	—	0,0089	H_2 (83,6%) CH_4	70	4 380
Zeche Gneisenau (Westf.)	—	—	0,0067		165	
Ablen (Westf.)	—	0,08	0,19			
Ascheberg (bei Münster)	—	0,020	0,075			
Oberg (bei Hannover)	—	0,011	0,002			
Noide (Holstein)	—	0,485	0,001	H_2 (83,6%) CH_4		2,5 3 650
Bujavice (Чехо-Словакия)	—	0,09	0,002			
Mediasch (Чехо-Словакия)	—	0,02	0,003			
Ratlschkowitz (Чехо-Словакия)	—	0,025	0,004			
Eggbell (Чехо-Словакия)	—	0,05	0,0004			
Göding	—	0,06	0,004			
Leopoldsnall (газ из калиевого рудника)	—	—	0,17			
Frankenholz	—	0,021	0,027			

газа с дебитом 200—300 тыс. $м^3$ в сутки при начальном манометрическом давлении свыше 30 ат. В дальнейшем некоторые скважины давали газ, а некоторые давали нефть. В 1917 г. было обнаружено, что газ содержит гелий в количестве около 0,9%, и тогда уже было приступлено к сооружению завода для извлечения гелия, который и был построен в форте Вёртс (Fort Worth). От месторождения Петролия к форту Вёртс был проложен газопровод длиной около 100 км.

В месторождении Петролия с момента начала его эксплуатации было пробурено несколько сот скважин, поэтому, естественно, в настоящее время запасы газа уже исчерпаны, хотя и не исключена возможность нахождения новых газоносных участков. По имеющимся сведениям количество добывавшегося в 1930 г. газа составляло около 20 000 $м^3$ в сутки.

Содержание Не и А сухих выходов газов Франции и Бельгии

№№ по порядку	М е с т о	Источник	Главная составная часть	Содержание в процентах		Дебет в м ³ (ежегодный)		Отношения		
				Не	А	Не	А	$\frac{А}{N_2}$	$\frac{Кг}{А}$	$\frac{Хе}{А}$
								в газе	в газе	в газе
								$\frac{А}{N_2}$	$\frac{Кг}{А}$	$\frac{Хе}{А}$
в воздухе									в воздухе	в воздухе
Бельгия										
1	Agrappe (Mons)	Рудничный газ	CH ₄	0,050	0,003	—	—	0,80	1,3	1,2
2	Anzin	То же	CH ₄	0,044	0,021	4 380	2 180	0,97	1	1,1
3	Lens	То же	CH ₄	0,0003	0,0367	—	—	1,72	0,5	0,3
Франция										
4	Liévin	То же	CH ₄	0,013	0,040	—	—	1,38	1,4	1,2
5	Spittel (Эльзас)	То же	CH ₄	0,0023	0,0156	725	4 800	1,248	—	—
6	Wittelsheim (Эльзас)	Газ из калиевого рудника	H ₂	0,009	0,029	—	—	0,914	—	—
7	Lesquin (Lille)	Буровая скважина	N ₂	0,924	0,350	1 359	514	—	—	—
8	Vaux en Bugey	То же	CH ₄	0,095	0,019	20 747	4 219	—	—	—
9	Molières	Газовый источник	CH ₄	0,008	0,0111	—	—	—	—	—
10	St Barthélémy en Goa	То же	CH ₄	0,017	0,103	—	—	—	—	—
11	Pechelbronn (Эльзас)	Нефтяная скв. №1	CH ₄	0,008	0,032	—	—	—	—	—
12	То же	457	CH ₄	0,015	0,154	—	—	1,381	—	—
13	То же	2141	CH ₄	0,003	0,017	1,4	8	1,422	—	—
14	То же	2183	CH ₄	0,004	0,019	4,7	22,8	1,443	—	—
15	То же	220	CH ₄	0,0063	—	—	—	—	—	—

ТАБЛИЦА 24

Состав американских природных газов по работам Кэди и Мак-Фарланда (I)

Местность	O ₂	CO ₂	C ₂ H ₄	CO	CH ₄	C ₂ H ₆	H ₂	He	N ₂
Dexter	0,20	0,00	—	0,00	14,85	0,41	Следы	1,84	82,70
Dexter (Greenwell well)	0,10	0,00	0,00	0,00	14,88	1,08	Следы	1,64	82,87
Eureka new field	0,10	0,20	0,00	0,00	51,80	0,00	0,00	1,50	46,40
Eureka	0,50	0,20	0,00	0,00	51,40	0,00	0,00	1,50	46,40
Er donia	Следы	0,61	0,12	0,00	82,25	0,00	0,00	1,616	16,40
Ele dale	0,30	0,15	0,55	0,00	78,60	7,71	0,00	0,56	12,13
Momne	0,00	0,54	—	0,00	74,10	0,00	Следы	0,51	24,85
Burlington	0,00	0,00	0,20	0,00	85,50	3,20	0,00	0,495	10,60
Newl Albany	0,00	0,20	0,25	0,00	89,10	0,00	0,12	0,49	9,84
Lawrence Deep well	Следы	0,92	0,00	0,00	81,40	0,00	0,00	0,46	17,22
Olatne	Следы	0,00	0,10	0,00	84,40	0,00	0,00	0,40	15,10
Garnett	Следы	0,20	0,16	0,00	94,80	0,38	0,00	0,37	4,61
Rudora	0,31	0,62	0,00	0,00	88,60	0,00	0,00	0,27	10,20
Parsons (Wilson Co)	Следы	0,72	0,00	0,00	91,90	3,37	0,00	0,27	8,74
Buffalo	Следы	0,00	0,00	0,11	96,20	0,78	0,18	0,27	2,46
Altoona	0,00	0,92	0,00	0,00	92,00	2,85	0,00	0,262	3,97
Augusta	0,00	0,00	0,77	0,00	79,10	7,44	0,00	0,25	12,44
Chanute	0,10	0,00	0,00	0,00	94,70	0,00	0,00	0,24	4,96
Moran	0,20	0,30	0,35	0,20	92,00	0,00	0,39	0,214	6,85
Peri	0,10	0,51	0,51	0,00	81,70	7,60	0,00	0,19	3,89
Iola	0,23	0,00	0,00	0,00	94,50	0,00	Следы	0,183	5,08
Lawrence Pipe Line Kans. Nat. May 16.06	Следы	0,20	—	0,00	98,06	0,00	Следы	0,17	1,57
Pipe Line Oct. 23.05	0,12	0,00	—	0,00	98,00	0,00	0,00	—	1,88
Pipe Line Dec. 12.06	0,24	1,94	0,00	0,00	94,30	0,76	0,00	0,17	2,60
Arkansas City	0,20	0,10	0,10	0,00	81,10	11,95	0,00	0,159	6,39
Blackwell Okla	0,00	0,00	0,61	0,00	83,40	10,31	0,83	0,16	5,19
Humbolt	0,10	0,00	0,81	0,00	94,00	1,97	0,00	0,14	2,93
Iola	0,40	0,70	0,00	0,00	91,50	0,00	0,00	0,152	6,97
Erie	0,22	0,88	0,30	0,00	90,30	4,26	0,00	0,13	4,45
Bonner Springs	0,10	0,00	0,00	0,00	97,18	0,00	0,25	0,104	2,36
Altamont Pipe Line Liberti and Cof- feyville	0,00	0,92	0,61	0,00	95,70	0,00	0,00	0,080	2,69
Caney	0,15	0,81	0,10	0,00	92,40	0,00	0,00	0,08	6,46
Sheffield, Mo	0,20	0,83	0,50	0,10	92,90	0,00	0,00	0,041	5,43
Kansas City, Mo 2416. Tracy Ave	0,10	0,60	1,20	0,20	87,20	7,03	0,00	0,018	3,65
Paola	0,40	0,70	0,00	0,00	98,00	0,00	0,00	0,009	0,88
Butler, Ohio	0,05	0,00	0,40	0,00	70,00	16,75	0,27	0,15	12,38
Marion, Ind	0,00	0,73	0,86	0,00	77,40	14,18	0,60	0,167	6,66
Morgantown, West Va	0,00	0,24	0,65	0,00	88,10	7,37	0,25	0,09	3,60

Состав американских природных газов по работам Мура (II)

Ш т а т	О к р у г	Р а й о н	С о д е р ж а н и е в п р о ц е н т а х					
			N ₂	CH ₄	C ₂ H ₆ и более тяжелые	O ₂	CO ₂	He
Cansas	Chautongua	Rogers	43,69	54,20	0,00	0,83	0,00	1,28
Texas	Clay	Petrolia	31,13	56,85	10,33	0,54	0,25	0,90
Oklahoma	Osage	Pearson	39,59	59,33	0,00	0,45	0,00	0,63
Kansas	Butler	Augusta	11,08	74,74	12,92	0,57	0,19	0,50
Kansas	Montgomery	Big Bell	21,49	72,23	5,10	0,69	0,08	0,41
Tennessee	Scott	Gleen Mary	3,22	63,86	31,73	0,65	0,18	0,36
New York	Genesee	Pavillion	2,56	87,96	8,68	0,49	0,00	0,31
Arkansas	Sebastian	Williams and Kiblew	1,40	97,98	0,00	0,36	0,00	0,26
Indiana	Randolph	Southwest	8,78	73,49	16,86	0,48	0,16	0,23
Texas	Stephens	Breckenridge . . .	13,50	76,48	19,68	0,12	0,00	0,21
Louisiana	Ouachita	Monroe	1,07	98,02	0,00	0,67	0,06	0,18
Kansas	Franklin	Peoria	0,08	98,55	0,00	0,71	0,49	0,17
Oklahoma	Okmulgee	Henryetta	2,63	78,19	18,43	0,57	0,04	0,14
Kentucky	Floyd	Beaver Creek . . .	0,37	77,55	21,13	0,66	0,16	0,13
Pennsylvania	Green	Wagnesburg	1,73	82,81	14,49	0,87	0,00	0,10
W. Virginia	Kanewha	Glendenin	1,75	93,20	4,31	0,32	0,32	0,10
Texas	Eastland	Eastland	3,31	87,42	9,19	0,00	0,00	0,08
Oklahoma	Nowata	Ludovici Celadon . .	2,67	96,51	0,00	0,66	0,09	0,05
Wyoming	Niobrara	Lance Creek	0,92	69,06	29,19	0,63	0,20	Следы
Colorado	Rio Blanco	White River	0,58	97,36	1,75	0,16	0,15	Следы
California	Fresno	Coalinga	—	—	—	—	—	—

ТАБЛИЦА 26.

Состав американских природных газов по новейшим работам (III)

Ш т а т	Местность	He	O ₂	CO ₂	CH ₄	N ₂
Kansas	Cowley	0,34	0,3	0,5	87,5	11,36
"	"	2,34	0,23	0,06	19,8	77,68
"	"	2,87	0,31	0,12	1,7	96,2
"	"	0,00	0,00	0,016	0,0	99,8
"	Russel	1,64	0,20	0,04	45,0	53,12
"	Mc Pherson	2,45	0,00	0,00	41,0	56,65
"	Wabanssee	3,6	0,15	0,02	11,0	85,23
"	Elk	3,4	0,20	0,25	26,0	70,15
"	Greenwood	1,38	0,15	0,00	64,5	33,17
"	Rush	1,78	0,00	0,31	86,7	11,21
Texas	Hartley	0,96	—	—	—	—
Calif	Kern	0,00	0,89	6,56	88,56	4,09
Utah	Grand	7,07	0,5	3,5	17	71,93
"	"	2,23	0,3	—	—	—
"	Emery	1,3	—	82,0	—	—
N. Y.	Allegheny	0,3	0,00	0,00	99	—
Ohio	Fairfield	0,5	0,00	0,00	69,26	30
Tenn.	Davison	0,24	0,53	0,22	94,4	4,61
La	Richland Pyrish	0,09	0,15	0,00	82,0	17,76
Pa.	Mayport	0,08	0,00	0,12	98,7	1,2
Ill.	Lawrence	0,04	0,4	0,10	96,63	2,83
Okla	Jefferson	1,00	—	—	—	—
Colorado	Thatcher	8,0	—	—	—	—

ТАБЛИЦА 27

Состав канадских газов согласно работам Мак-Леннана

М е с т о	% N ₂	% CH ₄	% выстих углеводоро- дов	% He	Дебит гелия в м ³ в год
Hamilton (Ontario) .	8	80,0	12	0,34	—
Calgary (Alberta) .	11,2	87,6	0,9	0,33	28 000
"	6,14	91,6	1,9	0,36	—
Moncton	12,8	80,0	7,2	0,064	—
Lambton, Kent, Essex	—	—	—	0,15	—
Brant, Haldiman } Lincoln, Welland }	—	—	—	0,25—0,35	—
Norfolk	—	—	—		—
Peel (Inglewood) .	—	—	—	0,4—0,5 0,8	—

Месторождение Амарильо было открыто сравнительно недавно; содержание гелия в газе равно 1,75%. Суммарный суточный свободный дебит газа из нескольких скважин составляет около 1 млн. м³. В Амарильо действует в настоящее время правительственный завод для извлечения гелия. Выявленные запасы гелия в газах штата Тексас оцениваются ориентировочно в 100 млн. м³.

ТАБЛИЦА 28

Состав вулканических газов и паров (I)

Источники	Т-ра источника °C	Содержание в процентах			Содержание в процентах			
		CO ₂	N ₂	O ₂	прочие составные части	A	He	A в N ₂
Район Везувия								
Фумаролы	—	0,42	78	19,7	—	0,62	—	0,8
"	300	2,95	79,23	16,54	CO, H ₂	1,09	(Na)	1,36
Термальный источник	—	96,52	2,07	0,41	—	0,028	(He, Ne, Kr)	0,99
Кратера „Аннапо“	70	—	99,0	Следы	—	0,904	0,0826	0,913
Фумаролы	350	—	91,84	7,14	—	1,00	0,00389	1,089
"	145	—	86,4	12,75	—	0,815	0,00583	0,944
"	100	—	99,36	—	—	0,6264	0,0118	0,455
"	78	—	98,95	—	—	1,015	0,0287	1,052
Сольфатары Pozzuoli	140	—	79,72	9,62	H ₂ , CH ₄	0,89	0,01703	1,194
Тоскана								
Соффионы, содержащие бор. „Larderello“	—	92	1,5	—	N ₂ S, CH ₄	0,029	0,014	1,93
То же	—	92,2	1,35	—	8 · 10 ⁻¹² Curie Em в 1 см ³	0,0245	0,0155	1,78
Вестиндийские острова								
Фумаролы Mont Pelée (Martinique)	400	15,4	34,94	13,7	H ₂ , CO, CH ₄	0,71	—	1,27
Фумаролы Nord (Guadeloupe)	96	52,8	36,07	7,5	H ₂ S	0,73	—	1,98
Фумаролы Napoléon (Guadeloupe)	—	69,5	22,34	2,7	H ₂ S	0,68	—	2,96
Исландия								
Горячий источник	—	—	—	—	—	1,14	O	—
Gunnhild arhver	—	—	—	—	—	1,8	Следы	—
Krisuvik	—	—	—	—	—	0,3	"	—
Reykjafoss	—	—	—	—	—	1,0	"	—
Blesi	—	—	—	—	—	0,8	"	—
Reykir Nr 1	62	—	98,49	—	—	1,48	0,00132	1,48
" Nr 2	66,5	—	98,36	—	—	1,60	0,0140	1,60

Источники	Т-ра источника °C	Содержание в процентах			Содержание в процентах			
		CO ₂	N ₂	O ₂	прочие составные части	A	He	A в N ₂
Reykir Nr 5	17,3	—	98,34	—	—	1,61	0,0146	1,61
Hveravellir Nr 2	94	79,5	1,5	—	CH ₄ , H ₂ S	0,294	0,0050	1,75
" Nr 25	81	77,8	20,6	0,2	CH ₄	0,441	0,0063	2,10
Grafarbakki Nr 1	96	6,4	90,0	1,1	CH ₄	1,68	0,0004	1,83
" Nr 2	97,5	3,7	93,4	—	H ₂ S, CH ₄	2,15	0,0105	2,25
Langarás Nr 1	96	—	97,4	—	CH ₄	1,93	0,0104	1,94
" Nr 3	93	—	97,4	—	CH ₄	2,10	—	2,11
Hengill Nr 1	94,5	73,4	1,8	—	CH ₄ , H ₂	0,0113	0,00059	0,62
" Nr 3	91	67,0	3,9	—	H ₂ S	0,083	0,0020	2,21
<i>Аляска</i>								
Катмай, десять тысяч дымов:								
Nova Rupta	403	38,1	24,09	5,1	CO, CH ₄	0,31	—	1,28
"	414	30,8	15,73	2,0	H ₂ S	0,17	—	1,07
"	290	72,0	8,10	1,0	H ₂ S	0,10	—	1,22
Upper Valley	96	14,8	11,62	0,8	(71% H ₂ S)	0,18	—	1,53
"	253	20,6	9,48	1,1	(71% H ₂ S)	0,12	—	1,25
Broken Mt Valley	122	3,6	88,41	0,2	CO, CH ₄ , H ₂ S	0,99	—	1,11
"	98	10,2	3,95	0,3	(84,7% H ₂ S)	0,05	—	1,25
Knife Greek Valley	440	83,6	9,26	0,4	(54% H ₂ S)	0,14	—	1,49
<i>Гавайские острова</i>								
Кратер Kilauea	—	23,8	62,8	—	CO, H ₂	0	—	0
"	—	58,0	29,8	—	CO, H ₂ , SO ₂	0	—	0
"	—	62,3	13,8	—	CO, H ₂ , SO ₂	0	—	0
"	—	59,2	29,2	—	CO, H ₂	0	—	0
"	—	73,9	11,8	—	CO, H ₂	0	—	0
"	—	33,48	12,88	—	17,9% H ₂ O	0,45	—	3,38
"	—	11,12	—	—	77,5% H ₂ O	0,51	—	—
"	—	1,97	3,50	—	89,7% H ₂ O	0,07	—	1,96
"	—	17,26	5,88	64,18	64,18% H ₂ O	0,18	—	2,97

В штате Канзас известны следующие месторождения: 1) «Элмдел» с содержанием гелия от 0,3 до 0,6% и сравнительно небольшим дебитом, 2) «Эльдорадо» с содержанием гелия от 0,5 до 1,2% и также с небольшим дебитом, 3) «Августа» с содержанием гелия до 2%, 4) «Декстер» с содержанием гелия до 2,4% и дебитом в несколько сот тысяч куб. метров в сутки.

Выявленные запасы гелия в штате Канзас оцениваются в 60 млн. м³.

В штате Колорадо находится месторождение с наиболее высоким процентным содержанием гелия — 8%.

Запасы гелия в штате Колорадо оцениваются в 60 млн. м³.

В САСШ известны еще месторождения гелия в штатах Монтана, Калифорния, Огайо и Юта.

Помимо САСШ имеются месторождения гелия и в Канаде. Состав канадских газов дан в табл. 27 на стр. 55.

Следует отметить, что в гор. Гамильтоне (Канада) был устроен в 1917 г. первый в мире гелиевый завод, на котором впервые было осуществлено промышленное извлечение гелия из природных газов.

В вулканических газах. В табл. 28 приведен состав различных образцов вулканических газов. Содержание гелия в вулканических газах сравнительно невелико, максимальное содержание равно 0,08%. Содержание аргона доходит до 2,15%.

ТАБЛИЦА 29

Состав вулканических газов и паров (II)

Источник	Содержание в процентах					
	H ₂ O	CO ₂	N ₂	прочие составные части	А	А в N ₂
Кратер Kilauea	75,08	15,27	0,87		0,14	13,87
" "	59,57	8,37	8,92		0,29	3,15
" "	89,93	1,54	2,44		0,39	13,87
" "	80,31	6,63	2,37	CO ₂	0,56	19,11
" "	84,98	6,79	2,33		0,00	0,0
" "	78,71	0,87	20,01	H ₂	0,00	0,0
" "	36,18	47,68	2,41		0,14	5,4
" "	50,88	16,44	15,03	Cl ₂	0,21	1,3
" "	61,56	20,93	4,13		0,31	6,9
" "	97,09	1,42	0,68	SO ₂	0,05	6,8
" "	67,52	16,96	3,35		0,66	13,9
" "	76,84	14,81	2,91	S	0,00	0,00
" "	73,89	11,53	6,20		0,16	2,5
" "	66,25	18,03	3,11	SO ₃	0,08	2,5
" "	79,31	11,61	1,29		0,04	3,0
" "	61,88	17,55	4,50		0,12	2,6
Mauna Loa	75,44	3,84	16,80	H ₂ , SO ₂	0,58	3,34
" "	67,43	6,42	15,39	SO ₃ , CO	0,42	2,66

Нахождение редких газов в минералах

Гелий впервые на земле был получен из минерала в 1895 г. С тех пор многочисленные минералы были изучены в отношении нахождения в них редких газов. Из всех редких газов нахождение гелия в минералах

изучено значительно лучше всех остальных. Рассматривая вопрос о нахождении гелия в минералах, мы непосредственно уже сталкиваемся с явлениями радиоактивности. Гелий является продуктом радиоактивного распада. Каждая α -частица, испускаемая распадающимся радиоактивным атомом, представляет собой ядро атома гелия, которое, сталкиваясь с окружающими атомами, быстро захватывает два электрона и становится обычным нейтральным атомом гелия. Совершенно понятно поэтому высокое содержание гелия в минералах, в которых имеется большой процент радиоактивных веществ.

Необычайная чувствительность радиоактивных методов измерения позволила установить, что радиоактивные элементы встречаются не только в особых радиоактивных минералах, а рассеяны всюду, встречаясь в том или ином количестве в любых минералах. Табл. 30 дает содер-

ТАБЛИЦА 30

Радиоактивность различных пород

Породы	Среднее содержание		
	U $\times 10^6$	Ra $\times 10^{12}$	Th $\times 10^{12}$
<i>Изверженные породы</i>			
Кислые вулканические	9,3	3,1	} 2,9
" плутонические	8,1	2,7	
Промежуточные вулканические	6,3	2,1	} 1,7
" плутонические	5,7	1,9	
Основные вулканические	3,3	1,1	} 0,5
" плутонические	2,7	0,9	
Ультра основные	1,5	0,5	—
<i>Осадочные породы</i>			
Глины	4,5	1,5	1,1
Песчаники	4,2	1,4	0,5
Известняки	2,7	0,9	0,1

жание главных радиоактивных веществ в различных породах.

Таким образом даже самые обыкновенные породы, как глины, песчаники и т. п. обладают известной радиоактивностью, а вследствие этого содержат и в небольшом количестве гелий.

Радиоактивные минералы, в которых главной составной частью является или уран или торий, содержат в себе довольно значительные количества гелия. Так например из 1 кг ториянита можно извлечь 9 л гелия, из 1 кг клевеита—8 л гелия, из 1 кг монацита (5—7% ThO₂)—1 л гелия.

В табл. 31 дано содержание гелия в минералах, содержащих редкие земли. В таблице дано как содержание гелия на 1 г минерала, так и на 1 г U₃O₈, заключающейся в минерале. В последней графе имеются обозначения I, II, III, IV, соответствующие применявшимся методам определения гелия в минералах: I—метод разложения минерала H₂SO₄; II—метод разложения с KHSO₄; III—нагревание до красного каления, IV—нагревание до более высоких температур.

Содержание гелия в обычных, наиболее часто встречающихся, минералах дано в табл. 32.

Количество гелия, содержащееся в различных минералах, колеблется в широких пределах. Так напр. в 100 г самарскита содержится 150 см³ гелия, в 100 г гематита содержится 0,07 см³ гелия, а в 100 г кварца лишь 0,0002 см³ гелия.

Количество гелия, отнесенное к 1 г U₃O₈, содержащейся в минералах, называется «гелиевым числом».

Если мы предположим, что весь гелий, содержащийся в минерале, является продуктом радиоактивного распада, то величина гелиевого числа будет тем больше, чем больше возраст минерала, так как гелий будет накапливаться по мере распада радиоактивных элементов. Определение гелиевого числа служит одним из способов исчисления возраста пород и минералов. Однако следует заметить, что этот способ является менее надежным, чем определение возраста по количеству свинца, который также является продуктом радиоактивного распада. Дело в том, что гелий как газ всегда

ТАБЛИЦА 31

Содержание гелия в редкоземельных минералах

№ по пор.	Минерал	Место нахождения	Содержание He в 1 см ³ на 1 г минерала	Содержание He в 1 см ³ на 1 г U ₃ O ₈	Метод
1	Гадолинит	Ytterby (Швеция)	—	—	
2	Фергусонит	Ytterbi (Швеция)	1,1	—	III
	"		1,81	—	II
	"		1,08	—	III
	"		1,04	—	III
	"		1,43	—	I
	"	Naegi (Япония)	0,12	—	III
3	Самарскит	Naegi (Япония)	0,6	—	II
	"		0,81	—	III
	"	Северная Каролина	1,5	14,5	I
4	Колумбит		1,3	—	II
5	Цартолит	Тексас	1,15	31,4	I
6	Эшнит	Урал	0,98	—	I
7	Эксенит	Arendal (Норвегия)	0,73	25,7	I
8	Спилит	Вирджиния (САСШ)	0,59	20,7	I
9	Оранжит	Brevig (Норвегия)	0,11	—	I
10	Купроуранит	Cornwall	0,10	—	I
11	Циркон	Бразилия	0,09	—	III
12	Микролит	Вирджиния (САСШ)	0,05	2,64	I
13	Плавиновый шпат с редкими землями	Ivitgut (Гренландия)	0,027	5 600 (Thl)	III
14	Пироморфит	Issy l'Evêque (Франция)	0,02	—	I
15	Гадолинит	Hitteroe (Норвегия)	0,01	50 (Th)	
16	Нюбит	Haddam (Connecticut)	0,0036	5,7	
17	Ортит	Швеция	0,0022	6,6	
18	Эвдиалит	Гренландия	0,00146	81,0	
19	Церит	Bastnaes (Швеция)	0,00126	27	III
20	Вольфрамит	Illogan (Cornwall)	0,001	22	
21	Апатит	Канада	0,00116	53	

ТАБЛИЦА 32

Содержание гелия в обычных минералах

№№ по пор.	Минерал	Местонахождение	Содержание He	
			мм ³ He в 100 г минерала	см ³ He в 1 г U ₃ O ₈
	<i>Окислы</i>			
1	Гематит	Cumberland	7,29	9,0
2	Касситерит	St. Austrell Cornwall	3,74	19,0
	<i>Силикаты</i>			
3	Кварц	Madagascar	0,192	9,0
4	"	Iefracombe	0,121	10,4
5	"	"	0,073	—
6	Песок	Brasilia	0,183	6,0
7	Гарнерит	Oregon	0,272	—
8	Царкон	Kimberley	12,3	4,4
	<i>Сульфаты</i>			
9	Барит	Pallaflat St. Bees Cum- berland	0,084	0,38
10	Целестин	Late Glowcestershire	0,040	0,27
	<i>Сульфиды</i>			
11	Борнит	Cornwall	12,8	7,4
12	Галенит	Nenthead Cumberland	0,08	17
13	Стябит	New South-Wales	0,7	7,8
14	Цинковая обманка	Wrexham, Denbigh	0,07	2,0
15	Пирит	Cornwall	0,44	29
	<i>Карбонаты</i>			
16	Кальцит	Cumberland	0,06	5,4
	<i>Изверженные породы</i>			
17	Гранит	Cornwall	2,88	6,66
18	Диорит	Mt. Sorrel Leicestershire	0,52	5,2
19	Фоволит	Trafrain Law Hadding- tonshire	0,865	—
20	Базальт	Ireland	0,19	2,0

будет диффундировать и уходить таким образом из минерала; в частности известно, что диффузия гелия через кварц происходит с заметной скоростью даже при комнатной температуре (см. гл. 1). Поэтому гелиевое число будет давать преуменьшенные значения и может характеризовать лишь минимальный возраст минерала. По величине гелиевого числа вычислить возраст минерала не трудно поскольку известно, что 1 г U₃O₈ образует в год $9,5 \cdot 10^{-8}$ см³ гелия. При наличии в минерале тория следует исходить из расчета, что по количеству образуемого гелия 1 г ThO₂ эквивалентен 0,259 г U₃O₈. В табл. 33 приведен возраст различных минералов, вычисленный по количеству He и по количеству свинца. Из таблицы видно, что по гелиевому методу возраст получается значительно

меньший, чем по свинцовому, что и следовало ожидать согласно вышеопи-
санному.

Известны минералы, которые дают аномально высокие гелиевые
числа; сюда относятся силвин (из Страссбурга) с гелиевым числом около
250 и берилл (из разных мест) с гелиевым числом до 9 000. Известны
также минералы и с очень небольшими гелиевыми числами, как напр.
аутунит, карнотит и торбенит.

ТАБЛИЦА 33

Возраст различных минералов

№ по порядку	Формация	Минерал	Местонахождение	Гелиевое число	Возраст в миллио- нах лет	
					по He-методу	по Pb-методу
1	Голоцен	Циркон	Somma-Vesuv	0,01	0,1	—
2	Плейстоцен	"	Eifel	0,09	0,96	—
3	Плиоцен	"	Campbell-Insel	0,146	1,56	—
4	Миоцен	"	Auvergne	0,57	6,1	—
5	Олигоцен	Сидерит	Рейнские провинц.	0,70	7,5	—
6	Эоцен	Гематит	Ирландия	2,38	25,5	—
7	Пермь	Циркон	Тасмания	3,80	40,7	—
8	Верхн. карбон . .	Лимонит	Dean	12,8	137	320
9	Карбон до Кэмбрия	Циркон	N. Carolina	11,7	125	260
10	Сред. девон . . .	"	Brevig	4,31	46	340
11	Девон	Гематит	Саён	11,2	120	—
11	Силур (?)	Ториванит	Цейлон	22,6	242	500
13	Силур	"	"	21,2	227	400
14	Докембрийская фор- мация (верхняя)	Циркон	Колорадо	11,9	127	—
15	То же	"	Урал	14,9	159	—
16	"	"	Цейлон	25,0	267	1 200
17	Докембрийская фор- мация (средняя)	Сфен	Arendal	32,9	352	1 300
18	То же	"	Twederstrand	38,2	409	1 300
19	Докембрийская фор- мация (нижняя)	Циркон	Ontario	54,3	581	1 500
20	То же	Сфен	"	56,1	600	1 500

Помимо гелия в некоторых минералах был обнаружен и аргон. Мак-
симально найденное количество аргона не превышает $2,8 \text{ см}^3$ в 100 г
минерала.

Геологические и геохимические условия нахождения редких газов

В настоящее время аргон, неон, криптон и ксенон добываются из
воздуха, и только гелий добывается из газов, выходящих из недр земли.
Поэтому, говоря о геологических условиях нахождения редких газов,
мы подразумеваем только геологические условия нахождения гелия.
Ввиду того что только в САСШ нам известны крупные месторождения

гелия, все наши современные знания об условиях нахождения гелия базируются, главным образом, на опыте САСШ, где благодаря колоссальному развитию нефтяной и газовой промышленности собран очень большой материал о составе газов, выделяющихся из многочисленных скважин с разных глубин при разнообразных геологических условиях. Аналогичных материалов, собранных в остальных странах кроме САСШ, еще очень немного.

Первая попытка подойти научно к вопросу о нахождении гелия была сделана Кэди и Мак-Фарландом, которые на основе проведенных ими анализов природных газов провели на карте «изогелиевые» линии, т. е. линии, соединяющие места нахождения выходов газов с одинаковым содержанием гелия. Кэди и Мак-Фарланд предполагали найти какую-либо закономерность в расположении и направлении изогелиевых линий и таким образом указать районы с максимальным содержанием гелия. Многочисленные анализы природных газов, произведенные после работы Кэди и Мак-Фарланда, показали несостоятельность подобного подхода к вопросу об условиях нахождения гелия, так как содержание гелия оказалось зависящим не только от географического положения газифицирующей скважины, но и от ее глубины и геологических условий.

Если мы возьмем результаты анализов газов, собранных до 1921 г. в центральном районе САСШ, именно в штатах Канзас и Оклахома, и сопоставим их с геологическими условиями, то увидим, что газы, богатые гелием встречаются в верхних и средних слоях пенсильванской свиты.¹ Подобная же картина наблюдается и в Техасе. В штате Огайо газ, содержащий 0,33% гелия, выделялся из силурийских формаций. Газы Калифорнии и района Скалистых гор, в большинстве случаев идущие из третичных и меловых отложений, бедны гелием, хотя и известно несколько случаев нахождения газа со значительным содержанием гелия.

К сожалению до настоящего времени не опубликованы более подробные материалы о геологических условиях нахождения гелия за последнее время в газах штатов Колорадо и Юта, где содержание гелия доходит до 7—8%. На основании же материалов, полученных до 1921 г., можно вывести заключение, что гелиеносный газ приурочен к карбону, при чем наиболее богатый гелием газ выделяется из верхних и средних слоев пенсильванской свиты. Газы из более молодых отложений гелия обычно не содержат.

Работами, произведенными в САСШ еще до 1921 г., было выяснено, что при наличии нескольких газоносных горизонтов содержание гелия в них различно, при чем в большинстве случаев наиболее богатый гелием газ встречался в верхних слоях. Чем глубже слой, тем обычно он был и беднее гелием. Замечено было также, что даже соседние скважины дают газ с одного и того же горизонта с несколько различным содержанием гелия.

О работах по вопросу о нахождении гелия, произведенных в САСШ после 1921 г. и до настоящего времени, мы имеем в литературе лишь общие указания. Согласно последним работам предполагается, что весь гелий является продуктом радиоактивного распада. Накопившийся в

¹ Геологические условия нахождения гелия в САСШ подробно описаны в книге G. Rogers — «Helium bearing Natural gas», 1921. Хотя в этой книге и нет материалов, собранных после 1921 г., однако основные положения Rogers'a остаются правильными и в настоящее время.

недрах земли гелий через трещины в глубоких слоях земной коры постепенно поднимается вверх до тех пор, пока его не задержит какая-либо непроницаемая или малопроницаемая горная порода. С этой точки зрения поиски гелия должны быть главным образом сосредоточены в районах, где имеются крупные сбросы и разломы графитов, а также — где имеются признаки вулканической деятельности. И в том и другом случаях имеется вероятность, что эти трещины в земной коре откроют проход для гелия из глубин земли. Основываясь на этих предположениях, Американская гелиевая кампания (The Helium Company) произвела в 1928 г. разведки которые и увенчались нахождением целого ряда новых гелиевых месторождений с большими запасами гелиевого газа и содержанием гелия до 8% (табл. 26).

Нахождение более богатого гелием газа в верхних пластах на первый взгляд противоречит высказанным предположениям, что гелий поднимается из очень глубоких слоев земли. Казалось бы, что в этом случае чем глубже идет скважина, тем богаче должен быть газ гелием. По этому вопросу можно высказать следующие соображения.

Осадочные породы не представляют собой материалов совершенно сплошных, лишенных каких-либо пор. Поэтому содержащий гелий газ постепенно диффундирует сквозь встречающиеся на его пути породы, из которых одни являются более, а другие менее пористыми. Если какая-нибудь сильно пористая порода покрыта более плотным слоем, то мы будем иметь в пористой породе скопление газа. Пусть этот первый газоносный слой будет самым глубоким. Если значительно выше этого газоносного слоя находится второй такой же слой, то возможно, что газ в верхнем слое образовался в результате диффузии или эффузии газа из нижнего слоя. Известно, что когда газ проходит через какое-либо пористое тело, то более легкий газ проходит быстрее, чем тяжелый. Поэтому газ, прошедший через пористое тело, всегда бывает в большей или меньшей степени обогащен легкими компонентами. Следовательно, если газ, поднимаясь, проходит через пористые породы, то естественно, в верхнем газоносном горизонте содержание гелия как наиболее легкого компонента должно быть повышенным по сравнению с газом нижнего горизонта. Если в нижнем горизонте содержание гелия было равно 1%, то в следующем по высоте горизонте содержание гелия должно быть больше 1%. Чем выше слой, тем через большую, следовательно, толщину пористого материала прошел газ и тем больше должно быть обогащение газа гелием. Таким образом нахождение наиболее богатого гелием газа в верхних газоносных горизонтах можно объяснить с физической точки зрения довольно легко.

В САСШ в штате Огайо известен случай, когда газ из двух горизонтов, лежащих один над другим на расстоянии около 500 м, содержал одинаковое количество гелия. Подобное явление не противоречит принципиально приведенному выше объяснению, так как, во-первых, возможно, что газ в верхний горизонт попал не из нижнего, а непосредственно из того источника, откуда газ попал и в нижний горизонт. Во-вторых, возможно, что верхний горизонт сообщается с нижним через какие-либо щели и трещины; в этом случае если эти щели достаточно широки, то состав газа и должен быть одинаковым как в нижнем, так и в верхнем горизонтах.

Частичным обогащением газа гелием при прохождении через пористые

породы можно объяснить и ту небольшую разницу в составе газов, выделяющихся из расположенных близко друг к другу скважин и дающих газ из одного и того же горизонта, о чем было указано выше.

Переходя в вопросу о геохимических условиях нахождения редких газов, мы должны в первую очередь остановиться на некоторых закономерностях в составе различных природных газов.

Многочисленными анализами газов термальных источников, произведенными Мурё и Лепаном, было установлено, что между А, Кг и Хе в газах имеется всегда приблизительно такое же соотношение, как и между А, Кг и Хе в воздухе. Все эти соотношения для различных образцов газа приведены в табл. 20, из которой видно, что отношения $\frac{K_r : A \text{ в газе}}{K_r : A \text{ в воздухе}}$ колеблются для различных источников от 1,1 до 1,8.

Подобное же отношение $\frac{X_e}{A}$ колеблется от 1,2 до 2,5. Принимая во внимание неточность методов определения Кг и Хе, можно считать указанные отношения достаточно постоянными.

Найденная закономерность оказалась правильной не только для газов термальных источников, но и для сухих выходов (табл. 23) Франции и Бельгии. К сожалению в литературе нет сведений хотя бы о приблизительных отношениях А, Кг и Хе в америкапских природных газах.

Содержание неона в природных газах еще не изучено, и мы имеем в литературе только одно определение, произведенное в газе термального источника Болгарии. Согласно этому определению отношение $\frac{Ne : A \text{ в газе}}{Ne : A \text{ в воздухе}}$ равняется приблизительно 0,6; иначе говоря, отношение Ne к А в газах, так же как и отношение К и Хе к А, одинаково с таким же отношением в воздухе.

Таким образом, повидимому, между А, Ne, Кг и Хе существуют приблизительно постоянные соотношения как в воздухе, так и в природных газах. Этим обстоятельством Мурё доказывает астро-физическое происхождение А, Кг, Хе и Ne на земле, считая, что состав инертной части газовых выделений (кроме Ne) отражает собой состав древней атмосферы, в которой происходило образование земли.

Из табл. 20 и 23 видно, что для большинства природных газов отношение азота к аргону такое же приблизительно, как в воздухе, при чем амплитуда колебаний этих отношений приблизительно такая же, как для отношений А к Кг и Хе. Только для нескольких вулканических газов мы имеем нарушение этой закономерности. Так напр. газ из кратера Kilauea (табл. 29) согласно некоторым измерениям содержит значительно большее количество аргона, доводя отношение $\frac{A : N_2 \text{ в газе}}{A : N_2 \text{ в воздухе}}$ до 19,1.

Если мы теперь составим такие же отношения для гелия, как и для А, Кг, Хе и Ne, то увидим совершенно иную картину. Для определения соотношений гелия с остальными редкими газами достаточно составить лишь одно соотношение с какими-либо из редких газов или с азотом, поскольку, как мы видели выше, соотношения между А, Кг, Хе и Ne в природных газах такие же, как и в воздухе.

Рассматривая табл. 20, 21, 22 и т. д., мы видим, что в то время как отношения между А, Кг, Хе, Ne и N₂ в газе и воздухе колеблются в очень узких пределах от 1 до 3, соответствующие отношения для гелия меняются

для разных источников от 1 до величин в несколько десятков тысяч. Из этого следует, что для гелия постоянства отношений в газе и в воздухе не наблюдается; но хотя этого постоянства отношений для гелия и нет, мы все-таки видим, что между содержанием в газе гелия и азота (а следовательно и А, Ne, Kr и Xe) имеется известный параллелизм. При высоком содержании гелия в газе всегда много азота. Из этого не следует выводить, что во всяком газе с большим содержанием азота должно быть и большое содержание гелия; в табл. 20—29 имеется целый ряд источников газа, который содержит много азота (до 99%) и тем не менее почти не содержит гелия. Таким образом наличие азота в газе является, по видимому, признаком обязательным, но не достаточным.

Эта аномалия в отношениях гелия к другим газам в связи с тем обстоятельством, что гелий является продуктом радиоактивного распада, наводит на мысль, что повышенное против воздуха содержание гелия в природных газах обусловлено только процессами радиоактивного распада. Этому предположению на первый взгляд противоречит то обстоятельство, что между содержанием гелия в газах и радиоактивностью источников не существует не только пропорциональности, но и самого приблизительного параллелизма, что видно из табл. 20.

Против гипотезы о происхождении всего гелия в природных газах за счет радиоактивного распада указывают также и на тот факт, что между количеством гелия в газах термальных источников и в рудничных газах и радиоактивностью окружающих пород нет соответствия. Так например, Мурё произвел подобный подсчет для источника «Plombières-Vauquelin», который выделяет в сутки 98 см^3 гелия. Это количество гелия в сутки может дать 230 кг радия. Зная среднее содержание радия в породе, можно вычислить то количество ее, которое источник должен омыть и вывести образовавшийся за сутки гелий. Получается невероятная цифра в 46 млрд. т породы. Такой же невероятный результат дает и расчет для рудничного газа из Frankholz. Для того чтобы объяснить радиоактивным распадом присутствие гелия в газе Frankholz необходимо предположить (согласно расчетам Мурё), что в этот газ поступает гелий из 33 млрд. т угля.

Однако отсутствие параллелизма между содержанием гелия и радиоактивностью газа при более внимательном рассмотрении этого вопроса не может служить опровержением упомянутой выше гипотезы, что гелий в природных газах является продуктом радиоактивного распада. Действительно, радон живет очень непродолжительное время, именно, эманация радия в 3,85 суток распадается наполовину, эманация тория распадается наполовину всего в 1 мин., а эманация актиния распадается в еще более короткий срок. Таким образом радиоактивность газа обусловлена лишь эманацией, которая выделяется из пород, находящихся близко от выхода источника, так как эманация из более глубоких и более далеких пород распадается раньше, чем дойдет до места выхода источника. В то же время гелий как постоянный элемент доходит из самых отдаленных мест до выхода источника весь целиком. Следовательно, между радиоактивностью газа и содержащимся в нем гелием, образовавшимся за счет радиоактивного распада, может и не быть параллелизма.

Приведенные выше количества пород, из которых согласно вычислениям Мурё должен выделяться гелий, если он целиком происходит за счет радиоактивного распада, кажутся чрезмерными лишь на первый взгляд. Те 46 млрд. т породы, которые должен омывать упомянутый выше источ-

ник Plombieres, представляют собой ориентировочно 15 млрд. м^3 , или 15 км^3 породы; причем подобная величина получается, если мы примем, что окружающие источник породы обладают средней радиоактивностью поверхности земной коры. Если же эти породы обладают большей радиоактивностью, — что вполне возможно допустить, так как не во всяком источнике есть гелий, — то эта величина — 15 км^3 — уменьшится еще в несколько раз. Предположим, что радиоактивность пород, окружающих источник, равна не средней величине порядка 10^{-3} мг в тонне, а величине порядка 10^{-1} мг в тонне. В этом случае источник должен омыwać всего лишь 0,15 км^3 , что не представляет ничего невероятного.

Таким образом ни отсутствие параллелизма между содержанием гелия и радиоактивностью, ни приведенные выше расчеты не доказывают невозможности происхождения гелия природных газов за счет радиоактивного распада.

При обзоре гелиевых месторождений САСШ выше было указано, что разведанные запасы гелия в некоторых штатах достигают очень большой величины: так например запасы гелия в штате Канзас оцениваются в 60 млн. м^3 , в штате Тексас — в 100 млн. м^3 и в штате Колорадо — 60 млн. м^3 . Произведем расчет и увидим, в какой срок подобные количества гелия могли накопиться как продукт радиоактивного распада. Площадь штата Канзас составляет приблизительно 200 тыс. км^2 , площадь штата Тексас — 690 тыс. и штата Колорадо — 270 тыс. км^2 . Возьмем штат Канзас, для которого средний удельный запас гелия на единицу площади наибольший из всех штатов. Вычислим, какое количество гелия должно было образоваться в слое земной коры 5 км толщиной и площадью 200 тыс. км^2 . Общий объем породы составит 1 млн. км^3 , а общий вес ориентировочно $3 \cdot 10^{15}$ т.

Припимая среднее содержание урана равным $7 \cdot 10^{-6}$, найдем, что в этом количестве породы должно быть $2 \cdot 10^{10}$ т урана. Так как 1 г урана со всеми продуктами своего распада выделяет в год $1 \cdot 10^{-7}$ см^3 гелия, то $2 \cdot 10^{10}$ т урана выделяют в год 2 000 м^3 гелия. Содержание тория в породах в среднем в два раза больше, чем содержание урана: 1 г тория с продуктами распада дает в год $2,4 \cdot 10^{-8}$ см^3 гелия. Следовательно количество He, даваемое торием, вдвое меньше того количества, которое дает уран. Таким образом слой земной коры толщиной 5 км и площадью, равной штату Канзас, образует за счет радиоактивного распада урана и тория — 3 000 м^3 гелия в год. Предположим, что весь образующийся гелий из слоя земной коры толщиной 5 км целиком сохраняется. Тогда для образования разведанных запасов гелия в штате Канзас, равных 60 млн. м^3 , потребовалось бы всего лишь 20 тыс. лет — срок совершенно ничтожный по сравнению с возрастом земли. Этот разведанный запас гелия вероятно составляет лишь небольшую часть всего гелия, который находится в толще пород на площади штата Канзас. Но приняв возраст земли равным 2 млрд. лет, мы можем утверждать, что в слое земной коры площадью, равной штату Канзас, должно было накопиться $6 \cdot 10^{12}$ м^3 гелия. По сравнению с последней величиной обнаруженные запасы гелия в штате Канзас составляют лишь одну стотысячную долю.

Известно, что гелий диффундирует через плавленный кварц даже при обычной комнатной температуре. Гелий диффундирует также через различные породы. Поэтому образующийся в толще земной коры гелий будет постепенно диффундировать в атмосферу. Кроме того в толще земной коры всегда имеются трещины и поры, через которые гелий также

будет уходить в атмосферу. Как бы ни были значительны потери гелия за счет ухода его в атмосферу, мы все-таки можем считать, что при благоприятных обстоятельствах подобные количества гелия, как 60 или 100 млн. м^3 , могли накопиться тем более, что мы знаем, что минералы отдают в подземную газовую атмосферу около половины накопленного гелия, и что во всех приведенных расчетах мы учитывали слой земли толщиной только в 5 км.

Произведенный расчет показывает, что гипотеза о происхождении всего гелия в природных газах за счет радиоактивного распада имеет под собой достаточные основания. Принимая эту гипотезу, мы можем считать, что газы, богатые гелием, должны быть приурочены к древним отложениям, газы же из молодых пород значительных количеств гелия содержать не должны.

Основываясь на явлениях диффузии и эффузии газа из его коллекторов сквозь толщи горных пород в атмосферу, автором был предложен специальный метод поисков газовых месторождений. Этот метод, названный «газовой съемкой», базируется на чувствительном и точном анализе почвенного воздуха обследуемых районов на специальных аппаратах.

Опытная проверка этого метода, проведенная в 1932 г., дала положительные результаты и обнаружила ряд новых фактов, интересных с геохимической точки зрения. В частности было найдено, что в некоторых районах содержание редких газов в почвенном воздухе меньше, чем в атмосфере. Результаты работ по газовой съемке будут опубликованы в ближайшее время.

ДОБЫЧА ГЕЛИЯ ИЗ ПРИРОДНЫХ ГАЗОВ

Содержащий гелий природный газ может иметь в своем составе целый ряд газообразных химических элементов и соединений. Все природные газы могут быть по своему химическому составу разделены на три типа: первый тип—газы углекислотные, в которых содержание CO_2 может достигать почти до 100%; второй тип—газы углеводородные, состоящие из предельных углеводородов, и третий тип—газы азотистые. Содержание углеводородов, а также и азота, доходит до 100%. Таким образом основными составными частями всякого природного газа являются углекислота, углеводороды и азот. Остальные химические соединения и элементы встречаются обычно лишь как примеси к основному газу.

Газы углекислотного типа обычно гелий не содержат, а кроме того углекислота легко удаляется химическим путем, поэтому при извлечении гелия основная задача состоит в удалении углеводородов и азота. Благодаря большой разнице в температурах кипения гелия и азота, а тем более—гелия и углеводородов, задача промышленного выделения гелия разрешается путем сжижения газов; азот и углеводороды сжижаются, а гелий остается в газообразном виде. Однако ввиду того что требуемый для дирижаблестроения гелий должен быть очень высокой чистоты (98—99%), обычные установки для сжижения газов оказались малоприспособленными для извлечения чистого гелия, и для успешного разрешения этой задачи потребовали considerable видоизменения схем и конструкций аппаратуры,

В настоящее время известны следующие способы сжижения газа, именно: способ Линде, способ Клода и способ Джеффери и Нортон.

Способ Линде основан на так наз. эффекте Джоуля и Томсона, согласно которому сжатый газ при расширении через малое отверстие охлаждается. Если мы обозначим понижение температуры для воздуха через d при падении давления с величины p_1 атмосфер до p_2 атмосфер, а абсолютную температуру обозначим через T , то получим следующую зависимость, выведенную Джоулем и Томсоном:

$$d = 0,276 \cdot (p_1 - p_2) \cdot \left(\frac{273}{T} \right)^2.$$

Пользуясь получаемым охлаждением и заставляя газ циркулировать через теплообменник, можно перевести газ в жидкое состояние.

Способ Клода также основан на расширении сжатого газа, но не через малое отверстие, а через двигатель. Получаемое при этом охлаждение значительно превосходит то охлаждение, которое получается при

простом расширении через малое отверстие. Получаемое по способу Клода охлаждение определяется формулой адиабатического расширения:

$$\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{p_1}{p_2} \right)^{0,29}.$$

Способ Джеффри и Нортон представляет собой тот же способ Клода, но только расширение в нем происходит последовательно через три двигателя для большего использования энергии.

Начало возникновения гелиевой промышленности следует отнести к последнему году мировой империалистической войны 1914—1918 гг.

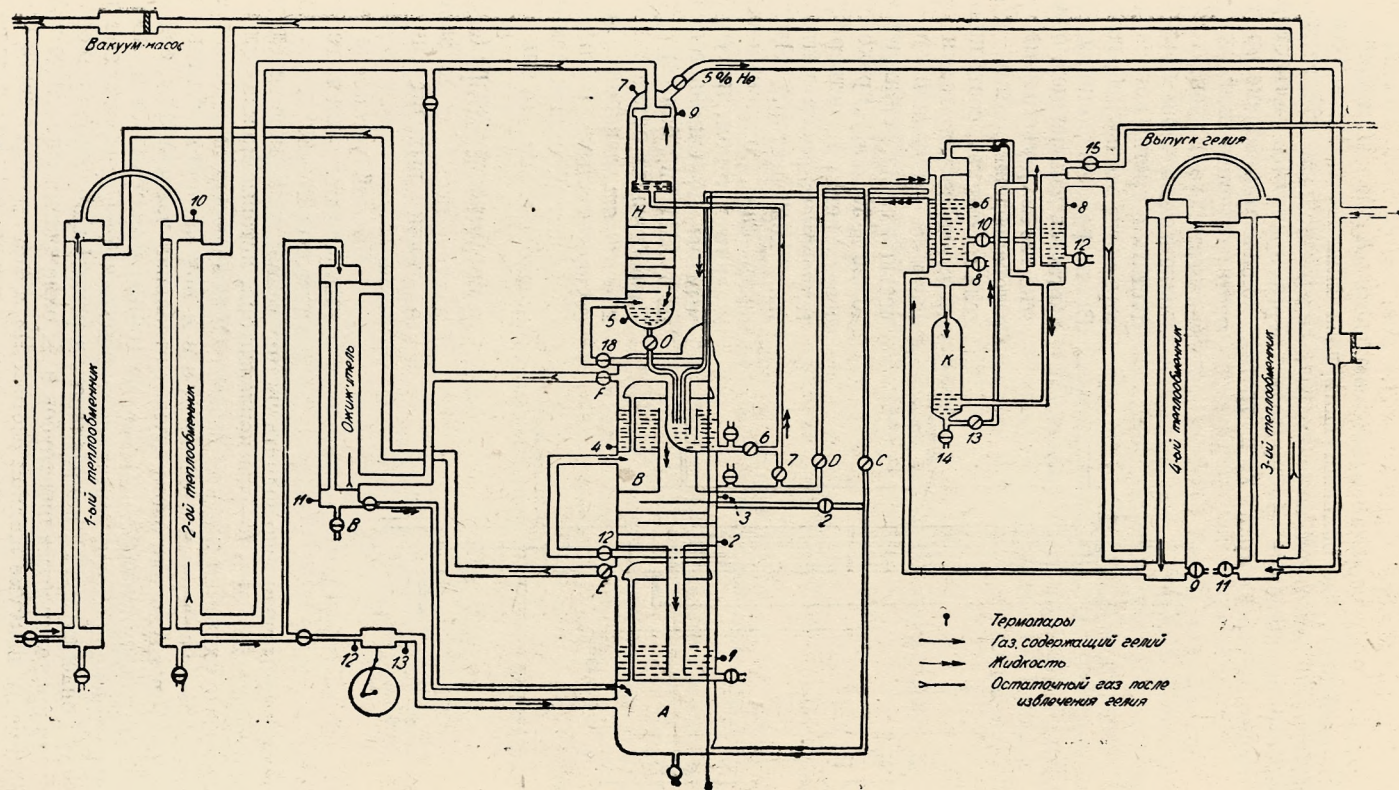
Первоначальный проект о промышленном извлечении гелия из природных газов с целью наполнения им военных дирижаблей был представлен английским химиком Р. Трилфоллом в Бюро открытий и изобретений при Британском адмиралтействе. На основе этого проекта Мак-Леннаном, проф. Торонтского университета было произведено обследование канадских природных газов, в результате которого для эксплуатации были выбраны газы в провинциях Онтарио и Альберта, содержавшие гелий в количестве 0,33—0,36%. Первоначальные опыты по извлечению гелия были произведены в гор. Гамильтоне провинции Онтарио, а в дальнейшем опытный завод был перенесен в гор. Кэльгери провинции Альберта. На опытном заводе в Гамильтоне и был впервые в промышленном масштабе получен чистый гелий.

Добыча гелия в Канаде

Первая опытная гелиевая станция была сооружена в Канаде в гор. Гамильтоне в 1917 г. Станция имела очень небольшие размеры, и все ее оборудование состояло из кислородной установки системы Клода со вспомогательной аппаратурой для сжижения и ректификации газа. Путем усовершенствования ректификационной колонки уже в начале 1918 г. удавалось при прохождении газа только один раз через колонку поднять содержание гелия с 0,33% в исходном газе—до 5%. Полученный продукт помимо 5% гелия состоял главным образом из азота с небольшой примесью метана. Путем дальнейшей ректификации был получен гелий чистотой около 87%.

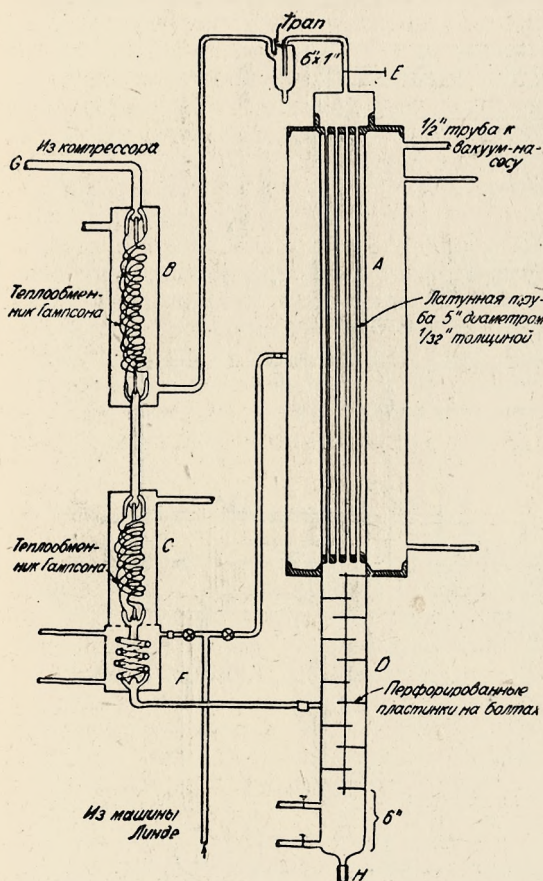
На основе этих результатов осенью 1918 г. был сооружен гелиевый опытный завод в гор. Кэльгери в провинции Альберта. Усовершенствования, внесенные в конструкцию установки, позволили получать гелий в Кэльгери более эффективным и дешевым путем. Установка для извлечения гелия, работавшая в гор. Кэльгери, изображена схематически на фиг. 24. Она представляет собой несколько измененную и усложненную установку Клода для получения кислорода, при чем необходимое в ней охлаждение получается при помощи того же перерабатываемого природного газа, фракции которого уже в сжиженном виде служат для охлаждения конденсаторов.

Процесс выделения гелия на этой установке состоит из двух операций. В первой операции—сжатый и осушенный, освобожденный от CO_2 газ проходит через теплообменники, затем через очиститель и через расширительную машину (экспандер) в нижнюю часть *A* ректификационной колонки. Несконденсированный газ проходит через первый



Фиг. 24.

конденсатор, а затем через кран 12 в В. Газ, который не сконденсируется в В, проходит через 18 в нижнюю часть колонки Н и дальше в третий конденсатор, где большая часть газа сжимается. Из верхней части третьего конденсатора выходит газ, содержащий 5—6% гелия. Жидкость, собирающаяся в А, проходит через кран С в четвертый конденсатор или через кран 7 в третий конденсатор. Некоторую



Фиг. 25.

Для того чтобы еще выше поднять чистоту гелия, применялся следующий аппарат (фиг. 25). А и F—два конденсатора, которые можно охлаждать жидким воздухом или жидким азотом. Охлаждающая жидкость в F испаряется под атмосферным давлением, а в А под вакуумом. Для получения жидкого воздуха или азота служит отдельная машина. Газ, содержащий от 87 до 90% гелия, сжимается до 100 ат и направляется через D в аппарат, где он проходит через теплообменники В и С и через спиральную трубку конденсатора F, направляется в ректификационную колонку D. Затем газ проходит через ряд трубок в А, охлаждаемых почти до 200° испаряющимся в вакууме жидким азотом. Из А газ проходит через вентиль Е и через теплообменник В в газометр. На аппарате можно получить

часть охлаждающей жидкости второго конденсатора также можно через кран 6 пустить в третий конденсатор, когда это потребуется. Во второй операции подвергается дальнейшей очистке газ из третьего конденсатора, содержащий 5—6% гелия. Этот газ, состоящий практически из гелия и азота с небольшой примесью метана, сжимается до 20—30 ат, проходит через третий и четвертый теплообменники в четвертый конденсатор. Здесь часть газа, охлаждаемая жидким метаном, получаемым из А, сжимается и поступает в баллон К. Газообразный остаток при 20—30 ат давления поступает дальше в пятый конденсатор, охлаждаемый жидкостью из К или из четвертого конденсатора. В пятом конденсаторе сжимается почти весь азот, а гелий выходит через кран 15.

На этой установке регулярно получался гелий чистотой 87—90%.

гелий чистотой до 99%. Этот же аппарат может служить и для очистки гелия, загрязненного воздухом после употребления в дирижаблях.

Опытный гелиевый завод в Кэльгери работал регулярно в течение 4 мес., начиная с 1/XII 1919 г. и по 17/IV 1920 г. За это время на заводе было переработано около 14 000 м³ газа. Оставшийся после извлечения гелия газ был пущен по газопроводу в гор. Кэльгери для его использования как горючего газа. После войны завод был закрыт.

Для добычи гелия в большом масштабе был спроектирован уже большой коммерческий завод, который должен был перерабатывать природные газы провинции Альберта. Завод должен был перерабатывать в год свыше 100 млн. м³ газа и получать около 300 000 м³ чистого (97%) гелия. Стоимость завода была исчислена в 150 тыс. фунт. стерлингов. Стоимость получаемого на этом заводе гелия должна была составлять 6 шилл. (около 3 золотых рублей) за 1 м³. Окончательный вид установки этого завода для получения гелия 97-процентной чистоты представлен на фиг. 26.

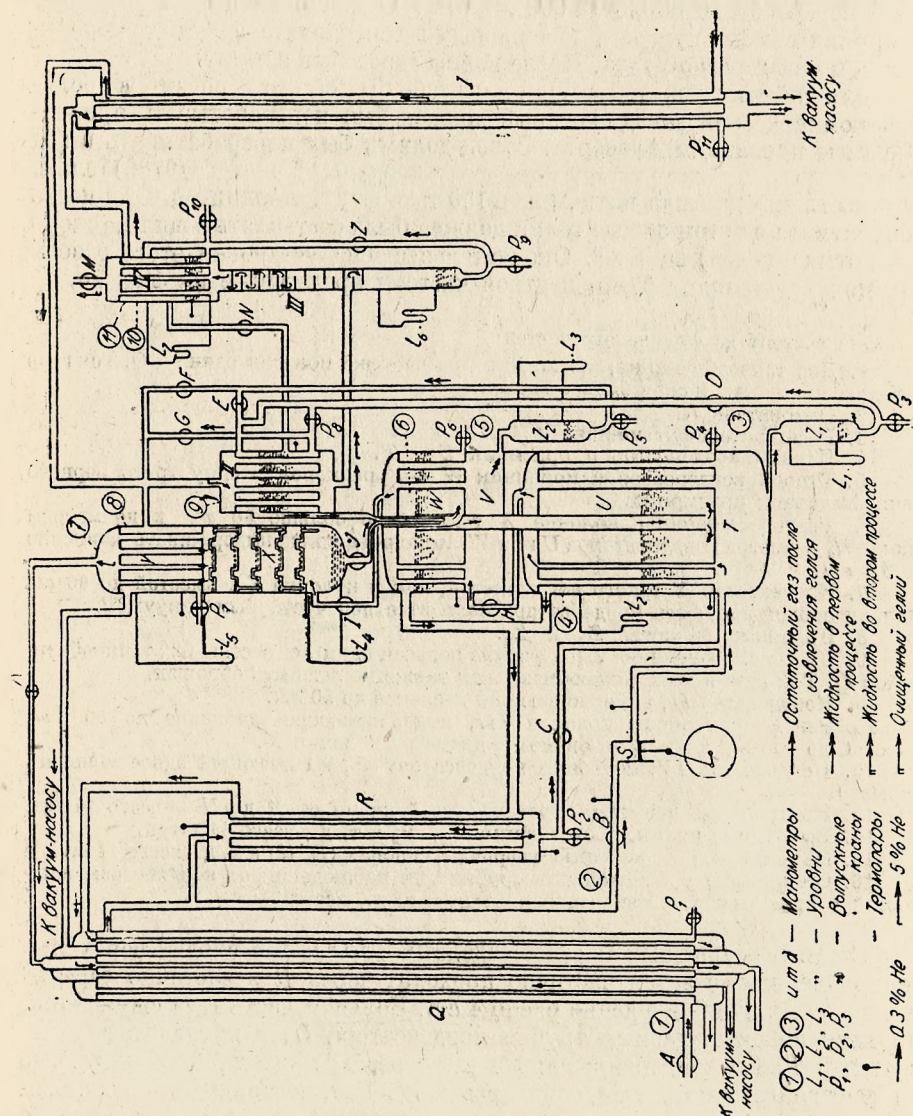
Она состоит из следующих частей:

1. Два теплообменника, из которых на чертеже показан один — Q . Ток газа в теплообменниках может быть обращен.
2. Ожижитель R .
3. Расширительная машина S .
4. Первый конденсатор и приемник $U - T$.
5. Второй конденсатор и приемник $W - V$ размером в одну треть первого конденсатора и приемника.
6. Ректификационная колонка X высотой не больше 60 см и диаметром около $\frac{3}{8}$ диаметра конденсаторов U или W . Колонка должна выдерживать давление до 10 ат.
7. Конденсатор Y такого же диаметра, как и колонка X и высотой до 60 см. Охлаждающая жидкость конденсатора находится под частичным вакуумом.
8. Приемные баллоны Z_1 и Z_2 .
9. Два теплообменника I (на фигуре показан один), емкостью 6% теплообменников Q . Ток газа в этих теплообменниках также может быть обращен.
10. Конденсатор II , выдерживающий давление до 50 ат.
11. Ректификационная колонка III , выдерживающая давление до 50 ат, высотой до 90 см и диаметром около $\frac{1}{2}$ диаметра колонки X .
12. Конденсатор IV , подобный конденсатору II , но имеющий вдвое меньший диаметр.
13. Контрольные вентили, обозначенные буквами от A до N — всего 14 шт.
14. Выпускные краны, обозначенные P_1 , P_2 и т. д., всего 11 штук.
15. Манометры, обозначенные цифрами в скобках (1), (2) и т. д., всего 11 шт.
16. Стеклопластиковые уравнивательные трубки для наблюдения за количеством жидкостей в приемниках, обозначенные L_1 , L_2 и т. д., всего 7 шт.

Сжатый осушенный и освобожденный от CO_2 газ входит через A в теплообменник, а затем частично проходит через R и частично через S и попадает в T , где давление равно 4 ат. Большая часть газа сжимается, проходя по охлаждаемым трубам конденсатора U , и жидкость скапливается в T . Несконденсированный газ через H проходит в $V - W$, где он частично и сжимается, собираясь в W . Газ, несконденсировавшийся в $V - W$, проходит через I в нижнюю часть колонки X и поднимается по ней и по трубам конденсатора Y , где переходит в жидкое состояние еще некоторая часть газа. Остаточный газ, содержащий 5% гелия, проходит через K в газометр, давление в котором поддерживается около атмосферного.

Жидкость, которая собирается в T и V , спускается в баллоны Z_1 и Z_2 , и через D и E попадает в конденсатор II . Жидкость из Z_2 можно также

направить и в конденсатор Y . Получаемые из Z_1 и Z_2 жидкости служат для охлаждения проходящих через конденсаторы газов. Охлаждающая жидкость конденсатора II переходит также в конденсаторы W и U , где также служит для охлаждения и конденсации первоначально поступа-



Фиг. 26.

ющего в аппарат газа. Жидкость, конденсирующаяся в трубках конденсатора Y , стекает в X и через J в конденсатор W .

Газы, получающиеся в результате испарения охлаждающих жидкостей конденсаторов U и W , идут через R в теплообменник Q . Газ из охлаждающей жидкости конденсатора II идет вместе с самой жидкостью в конденсатор W .

Газ, получающийся в результате испарения под вакуумом охлаждающей жидкости конденсатора *У*, проходит через *Q* в вакуум-насос.

Газ из газометра, содержащий 5% гелия, сжимается до 30 *ат*, проходит через теплообменник *V* в верхнюю часть конденсатора *II*. Часть его сжижается, и жидкость вместе с газом попадают в ректификационную колонку *III*, затем в конденсатор *IV*, где сжижаются остатки азота, и гелий чистотой около 97% выпускается через *M*.

Добыча гелия в САСШ

Вопрос о промышленной добыче гелия был поднят в САСШ почти одновременно с началом этого же дела в Канаде. Ввиду новизны дела в САСШ были предварительно испробованы все три указанные выше способа сжижения газа. Опытная установка по системе Линде (№ 1) и установка по системе Клода (№ 2) были сооружены в форте Вёртс (Fort Worth) в Тексасе, а установка по системе Джеффри-Нортон (№ 3) была сооружена в Петролии. Установка № 1 начала работать в марте 1918 г., а в сентябре 1918 г. давала ежедневно 150 м³ гелия 70-процентной чистоты.

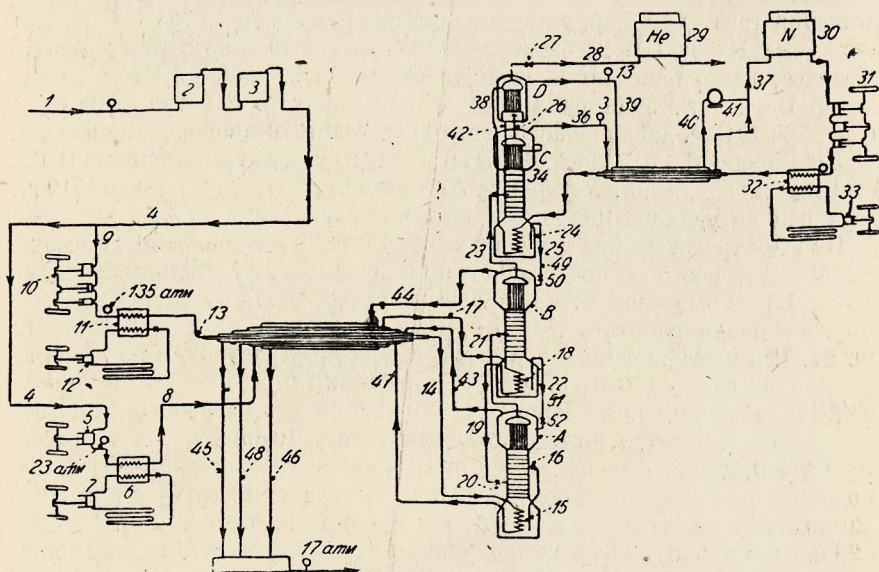
Установка № 2 начала работать в мае 1918 г. и давала осенью 1918 г. 75 м³ гелия ежедневно. Установка № 3 начала работать в апреле 1919 г., но на ней не удалось получить гелий чистотой выше 20%.

Из всех трех установок лучше всех работала установка № 1 (по системе Линде), поэтому после окончания этих предварительных опытов в форте Вёртс был сооружен большой гелиевый завод по системе Линде, который и начал работать в 1921 г. Схема этого завода представлена на фиг. 27. Газ поступает на завод из месторождения Петролия по газопроводу длиной около 100 миль. Содержание гелия в газе составляет около 0,9%.¹ Первоначально на заводе газ проходит через установку для выделения газолина, а затем, по трубе 1 под давлением 10 *ат* поступает в резервуары 2 и 3, где он освобождается от CO₂ путем растворения CO₂ в воде и поглощения известковой водой. Из 3 часть газа через трубу 4 поступает в компрессор низкого давления 5, где и сжимается до 23 *ат*. Сжатый до 23 *ат* газ проходит через холодильник 6, охлаждение которого производится отдельно холодильной машиной 7. После холодильника свободный от CO₂ и паров воды газ поступает в теплообменник по трубе 8. Вторая часть газа из резервуара 3 сжимается в компрессоре высокого давления до 135 *ат*, охлаждается в холодильнике 11, обслуживаемом холодильной машиной 12, и поступает также в теплообменник, но отдельно от газа низкого давления. После теплообменника газ высокого давления через 14 поступает в змеевик 15 нижней части ректификационной колонки, который охлаждается сжиженным газом, получающимся в дальнейших стадиях процесса извлечения гелия.

Газ высокого давления поступает в ректификационную колонку через вентиль 16. Газ низкого давления через трубу 17 проходит через охлаждаемый сжиженным газом змеевик 18 и попадает также в ректификационную колонку через 19 и 20. Внутри колонки поддерживается давление в 22 *ат*. Вследствие быстрого расширения газа высокого давления, поступающего через 16, температура его падает и происходит конденсация некоторой части газа (C₃H₈, C₂H₆ и часть CH₄). Этот сжиженный газ сте-

¹ См. таблицу.

кает в нижнюю часть колонки и служит для охлаждения змеевика 15. Несконденсировавшиеся газы поступают в конденсатор *A*, охлаждаемый жидкостью, получающейся в следующей ректификационной колонке. Из *A* газ поступает во вторую колонку, и через конденсатор *B* — в третью колонку. Конденсатор *B* охлаждается жидкостью, получающейся в третьей колонке, которая имеет более низкую температуру, чем жидкость, охлаждающая конденсатор *A*. Конденсатор *C* третьей колонки охлаждается уже чистым азотом, кипящим при атмосферном давлении. Конденсатор *D* также охлаждается жидким азотом, кипящим уже при давлении в 0,5 ат, вследствие чего температура в *D* несколько ниже, чем в *C*. В конденсаторе *D* сжижаются следующие порции азота, и гелий чистотой до 70% поступает в газгольдер 29.



Фиг. 27.

Жидкий азот, охлаждающий конденсаторы *C* и *D*, получается в особом азотном цикле, состоящем из азотного газгольдера 30, компрессора 31, холодильника 32, холодильной машины 33, теплообменника и вакуум-насоса 41.

Газы, получающиеся в результате испарения жидкостей, охлаждающих конденсаторы *A* и *B* через трубы 43 и 44, направляются в теплообменник для охлаждения газов, поступающих из компрессоров 5 и 10, а затем через трубы 45 и 46 поступают в приемник, а оттуда направляются на места потребления в качестве горючего газа. Жидкость, скопляющаяся в нижней части первой колонки по трубе 47, идет в теплообменник и также охлаждает поступающий в колонку газ, а затем через 48 попадает в общую магистраль, смешиваясь с газами, поступающими через трубы 45 и 46.

Для дальнейшей очистки получающегося на этой установке 70-процентного гелия его сжимают до 125 ат на отдельной установке Линде

и подвергают дальнейшей ректификации, доводя чистоту гелия до 97—98%. Для очистки гелия пользуются также угольными адсорберами, охлаждаемыми жидким азотом. Адсорберы включаются между *D* и газгольдером для гелия 29. Адсорберы включаются в установку попеременно. По насыщении угля одного адсорбера его выключают из установки и включают другой свежий адсорбер. Выключенному адсорберу дают нагреться до комнатной температуры, при чем адсорбированные газы откачиваются из адсорбера, после чего он опять готов ко включению. При помощи угольных адсорберов можно чистоту гелия довести почти до 100%.

Гелиевый завод в форте Вёртс был закрыт вследствие истощения месторождения в 1928 г.

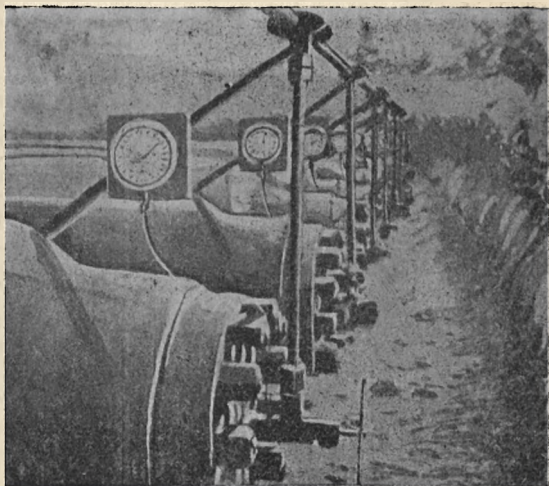
За все время своей работы завод дал около 1,3 млн. м³ гелия. В последние годы работы завода наиболее низкая себестоимость производства гелия составляла

(без амортизации завода) около 1 доллара (2 руб.) за 1 м³ гелия.

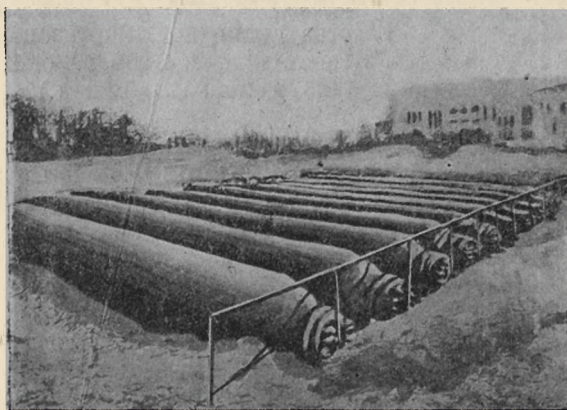
Новый Правительственный гелиевый завод САСШ был выстроен около гор. Амарильо в штате Техас. Завод получает газ из месторождения «Клифсайд-Строкчур» по газопроводу диаметром 6 дм. и длиной около 20 км. Содержание гелия в газе составляет около 1,75%.

Завод в Амарильо устроен приблизительно по той же схеме, как и завод в форте Вёртс. По-

ступающий по газопроводу газ прежде всего освобождается от СО₂ путем промывания его 6-процентным раствором едкого натра. Промывание газа производится в 4-дм. трубе длиной около 30 м, куда газ впускается вместе с раствором. Пройдя эту трубу, жидкость и газ разделяются в специальном трапе. Когда большая часть NaOH пе-

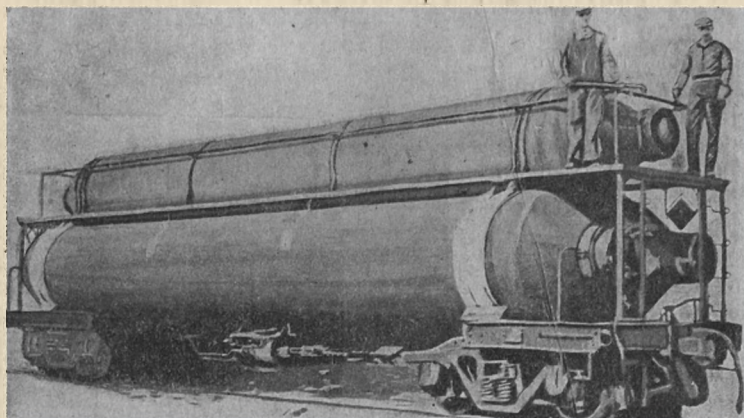


Фиг. 28.



Фиг. 29.

рейдет в Na_2CO_3 , то этот раствор при помощи извести опять переводят в раствор NaOH , отфильтровывая CaCO_3 . Освобожденный от CO_2 газ поступает в холодильные установки, где путем нескольких ректификаций



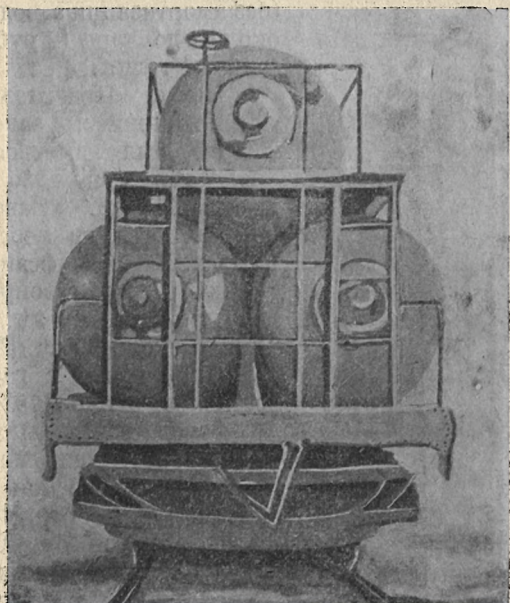
Фиг. 30.

получается гелий чистотой от 40 до 80%. Для охлаждения конденсаторов жидким азотом имеется отдельный азотный цикл. Полученный гелий собирается в газгольдер. Для дальнейшей очистки гелия его пропускают еще через одну холодильную установку, доводя его чистоту до 98%.

Завод в Амарилло может производить в год до 600 000 м³ гелия. Стоимость производства гелия (без амортизации) составляла в 1930 г. около 0,25 доллара (50 коп.) за 1 м³.

Помимо завода в Амарилло в САСШ имеются в настоящее время заводы в штатах Канзас (г. Декстер) и Колорадо, при чем на последнем содержание гелия в исходном газе доходит до 8%.

Для хранения гелия применяют стальные баллоны различных размеров, в которых гелий находится под давлением до 150 ат. Баллоны укладываются в ряды и снабжаются общим выпускным вентилем (фиг. 28 и 29). Для перевозки гелия употребляют специальные вагоны-платформы (фиг. 30 и 31),



Фиг. 31.

на которых укладывается по три больших стальных баллона с гелием, сжатым до 150 ат. На одном таком вагоне можно увезти около 6 000 м³ гелия.

Для очистки гелия, уже загрязненного при пользовании им в дирижаблях, в САСШ имеются специальные установки, располагаемые вблизи аэродромов. На этих установках гелий очищается или путем ректификации или при помощи активированного угля. Для определения чистоты гелия обычно пользуются автоматическим самопишущим аппаратом, основанным на принципе сравнения теплопроводностей газов.

Глава пятая

ДОБЫЧА РЕДКИХ ГАЗОВ ИЗ ВОЗДУХА

Атмосферный воздух содержит в себе 0,93% аргона, 0,0018% неона, 0,0005% гелия, 0,0001% криптона и 0,00001% ксенона. В настоящее время атмосферный воздух является единственным источником промышленной добычи аргона, неона, криптона и ксенона, поскольку таковые представляют собой побочные продукты при производстве жидкого воздуха. Промышленная добыча кислорода из воздуха, получение жидкого кислорода и жидкого воздуха развиты сейчас очень широко, так как все эти продукты являются необходимыми для разнообразных отраслей промышленности. Газообразный кислород применяется главным образом для сварки металлов, жидкий кислород для взрывных работ и т. д. Мировую продукцию кислорода можно оценить ориентировочно в 150 млн м^3 в год, если для всех стран кроме СССР считать тот уровень производства, который был достигнут перед кризисом. Поскольку газообразный кислород получается в результате сжижения и фракционировки воздуха, то общее количество воздуха, сжижаемое в течение года, составит величину порядка 750 млн м^3 . При сжижении и фракционировке воздуха мы можем выделить три основных фракции: легкая — несжижаемая ($\text{He} + \text{Ne}$), средняя ($\text{N}_2 + \text{O}_2 + \text{A}$) и тяжелая ($\text{Kr} + \text{Xe}$). Если бы при производстве кислорода собирались и очищались все редкие газы, то таким путем мы имели бы ежегодно во всем мире около 3 700 м^3 гелия, 13 000 м^3 неона, 750 м^3 криптона, 75 м^3 ксенона и около 7 млн. м^3 аргона.

Количество гелия, могущее быть добытым из воздуха, слишком мало по сравнению с потребностями, принимая во внимание даже мировое производство кислорода. Если же взять отдельные страны, то станет ясным, что воздух нельзя считать в настоящее время сырым для промышленной добычи гелия.

ТАБЛИЦА 34

Температура кипения газов, входящих в состав воздуха

Г а з	Темпер.	Г а з	Темпер.
Гелий	—269°	Кислород . . .	—183°
Неон	—246°	Криpton . . .	—152°
Азот	—196°	Ксенон . . .	—109°
Аргон	—186°		

Поэтому добыча гелия в промышленных масштабах производится лишь из природных газов.

Количества аргона, неона, ксенона и криптона, потребные мировой промышленности, сравнительно невелики, а потому спрос на эти газы вполне может быть удовлетворен за счет их добычи как побочных продуктов при производстве кислорода и жидкого воздуха.

Разделение воздуха на три упомянутые фракции объясняется разницей в температурах кипения составных частей воздуха, как это видно из следующей таблицы.

Легкая фракция (He, Ne) при сжижении воздуха остается в газообразном состоянии, остальные же в жидком (N_2 , Ar, O_2) или твердом (K, Xe) состоянии.

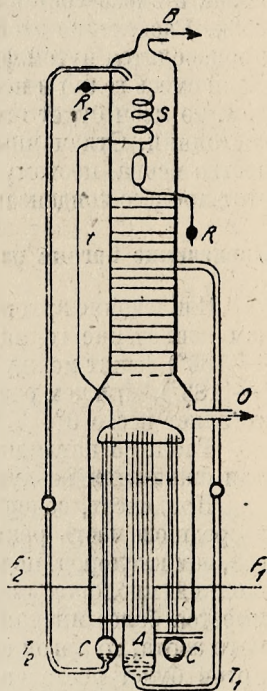
Извлечение гелия и неона из воздуха

Для промышленного извлечения гелия и неона из воздуха пользуются аппаратом Ж. Клода, изображенным схематически на фиг. 32. Обработываемый воздух направляется под давлением через теплообменный аппарат в A , и поднимается по трубкам F_1 , охлаждаемым снаружи жидким кислородом. Чем выше поднимается газ по трубкам F_1 , тем беднее становится он кислородом. В нижней части трубок F_1 конденсируется жидкость, содержащая до 47% кислорода. Из верхней части трубок F_1 в трубки F_2 поступает уже почти чистый азот, который там сжижается и стекает в C . Богатая кислородом жидкость, скапливающаяся в A , подается давлением через T , в среднюю часть ректификационной колонки. Жидкий азот из C подается через T_2 в верхнюю часть колонки. Газ, который не сжижается в C , поступает через трубку t в змеевик S , охлаждаемый струей жидкого азота. Часть газа сжижается в змеевике, скапливается в приемнике в нижней части змеевика и периодически выпускается через R_1 . Тот газ, который поднимается по трубке, уже значительно обогащен гелием и неоном, поскольку большая часть азота сжижается в C , благодаря давлению около 4 ат, которое поддерживается в аппарате.

В змеевике S дополнительно сжижается некоторая часть азота, и через R_2 из аппарата выходит смесь, состоящая из 50% азота, 38% неона и 12% гелия.

Через трубку T_1 в среднюю часть ректификационной колонки поступает богатая кислородом жидкость, а через T_2 в верхнюю часть колонки поступает жидкий азот. В результате ректификации через B из аппарата идет чистый азот, а через O — чистый кислород. Жидкий кислород скапливается в нижней части аппарата и служит для охлаждения трубок F_1 и F_2 .

Описанный процесс извлечения гелия и неона не нарушает работы аппарата Клода как производителя кислорода, а следовательно, извле-



Фиг. 32.

каемые таким способом редкие газы представляют собой побочные продукты кислородного производства.

Полученная в аппарате Клода смесь азота, гелия и неона подвергается дальнейшей очистке, которую можно произвести различными способами. Первый способ состоит в том, что смесь азота, гелия и неона пропускается под большим давлением (до 100 ат) через спираль, охлаждаемую жидким азотом. При этих условиях, благодаря малой растворимости гелия и неона в жидком азоте, образующемся в спирали, происходит практически полное отделение гелия и неона от азота. Получившуюся смесь гелия и неона можно подвергнуть еще дальнейшей очистке, пропуская газ через уголь, охлаждаемый жидким азотом. Второй способ очистки смеси состоит в том, что ее непосредственно пропускают через баллоны и с углем охлаждаемые жидким воздухом или жидким азотом. Третий способ состоит в удалении азота химическим путем. Для этой цели можно воспользоваться или соединением азота с кислородом при электрических разрядах или соединением азота с металлическим кальцием при нагревании его до температуры красного каления.

После очистки от азота смесь состоит из гелия и неона. Содержание неона в смеси составляет теперь около 75%, содержание гелия — около 25%. Разделение этой смеси и получение по отдельности гелия и неона производится путем фракционирования при температуре жидкого водорода. Если смесь гелия и неона собрать в баллон, охлаждаемый жидким водородом, то неон будет сжижаться, а гелий будет оставаться в газообразном состоянии. Откачанный гелий будет содержать в себе еще некоторое количество неона, поэтому для более тщательного отделения гелия от неона этот процесс конденсации и откачки необходимо повторить несколько раз.

Извлечение аргона из воздуха

Извлечение аргона из воздуха представляет собой более трудное дело, чем извлечение гелия и неона, поскольку температура кипения аргона (-186°) лежит между температурами кипения азота (-196°) и кислорода (-183°), при чем разница температур кипения аргона и кислорода составляет всего 3° .

Табл. 35 наглядно показывает состав конденсата и газового остатка при сжижении воздуха при различных температурах.

Конденсат, содержащий до 47% кислорода, из А (фиг. 32) попадает в среднюю часть ректификационной колонки. Аргон как более летучий газ, чем кислород, поднимается вверх по колонке вместе с азотом, а чистый жидкий кислород стекает вниз. Но поскольку в верхней части колонки имеется более низкая температура вплоть до температуры кипения жидкого азота, то аргон снова конденсируется и стекает вниз. Таким образом аргон будет постепенно накапливаться в ректификационной колонке, что поведет в конце концов к тому, что как кислород, так и азот, получаемые на установке, будут загрязнены аргоном, если не будут сделаны специальные приспособления для его удаления.

Аппараты Линде или Клода, снабженные приспособлениями для удаления аргона, дают возможность получать кислород высокой чистоты, что является очень важным для промышленных целей. При производстве такого чистого кислорода аргон является побочным продуктом.

Установка системы Клода, на которой, помимо кислорода, азота и ге-

лия с неонem, получается также и аргон, изображена схематически на фиг. 33.

Как было упомянуто выше, аргон скапливается в нижней половине ректификационной колонки. Отсюда через трубку t перепускается во вспомогательную колонку M жидкая смесь, состоящая из кислорода, азота и аргона. Эта жидкая смесь спускается вниз и достигает испарителя V_1 в виде чистого кислорода. Избыток кислорода в испарителе V_1 по трубке t_1 поступает в испаритель V главной колонки M . Таким обра-

ТАБЛИЦА 35

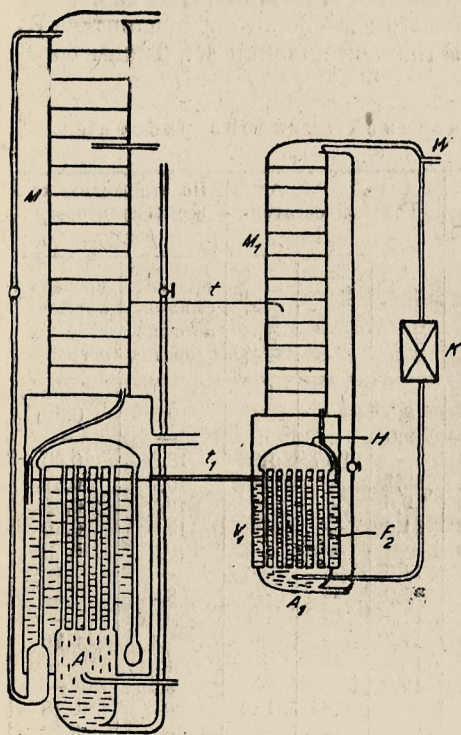
Фракционировка воздуха конденсацией согласно работам Fond, Reynolds и Robinson

Абсолютная температура	Сжиженная часть воздуха в процентах	Конденсат			Газовый остаток			По отношению ко всему количеству воздуха	
		процент O_2	процент A	процент A в N_2	процент O_2	процент A	процент A в N_2	процент сжиженного кислорода	процент сжиженного аргона
81,0	80,3	—	0,74	0,97	8,5	—	—	19,5	0,59
81,2	71,8	—	—	—	9,0	—	—	—	—
81,3	71,4	26,0	0,84	1,13	—	1,17	1,28	18,6	0,60
81,6	61,8	27,0	0,98	1,34	10,1	—	—	16,7	0,61
81,8	55,4	29,7	1,12	1,59	9,6	—	—	16,5	0,62
82,4	41,5	33,8	1,34	2,02	11,6	—	—	14,0	0,56
82,5	37,0	—	1,44	2,23	—	—	—	10,2	0,53
83,0	26,4	38,5	—	—	14,3	—	—	—	—
83,2	21,0	42,5	—	—	15,0	—	—	8,9	—
83,5	14,5	—	—	—	17,7	—	—	—	—
83,7	12,7	—	2,05	3,37	17,2	—	—	5,4	0,26
83,8	10,8	—	—	—	18,3	—	—	4,6	—
83,9	8,5	—	—	—	19,0	—	—	3,7	—
83,9	8,2	—	—	—	—	0,84	1,03	—	0,18
84,1	6,2	—	2,21	4,2	—	—	—	—	0,14
84,2	4,5	46,8	2,35	4,44	19,7	0,88	1,10	2,1	0,11
87,2	4,2	—	—	—	19,8	—	—	—	—
84,5	0	—	—	—	21,0	0,93	1,18	0	0

зом большая часть кислорода, ушедшая из M , возвращается в очищенном виде в главную колонку, а азот и аргон поднимаются в верхнюю часть колонки M_1 , откуда через теплообменный аппарат попадают в компрессор K , где сжижаются и обратно через теплообменник поступают в трубки F_2 .

В A_1 скапливается жидкость, состоящая главным образом из аргона. Неконденсирующийся в F_2 газ, состоящий главным образом из азота, выпускается через H . Из A_1 жидкий аргон направляется в верхнюю часть колонки M_1 . Следовательно, по системе $M_1 - C - A_1$ будет циркулировать газ, очень богатый аргоном. Поскольку через t поступает все время новый аргон, то равно поступавшему количеству аргона можно брать из аппарата через H . Полученный аргон будет содержать в себе некоторое количество кислорода и азота. Проводя сжигание полученного аргона с водородом, можно освободиться от примеси кислорода и получить аргон чистотой до 98 — 99%.

Помимо получения из воздуха методом сжижения и фракционировки, аргон может быть получен и иным путем — путем химического поглощения азота и кислорода. Этим химическим способом можно сравнительно легко приготовить в лабораторных условиях небольшое количество аргона. Для этого воздух заставляют циркулировать через систему тру-



Фиг. 33.

бок с поглотителями приблизительно так же, как это производил Рамзай при своих первоначальных исследованиях редких газов.¹ В качестве поглотителя для кислорода применяют накалившую медь, а для азота — металлический магний, кальций или смесь $\text{CaO} + \text{Mg} + \text{Na}$. Для удаления паров воды и углекислоты в циркуляционную систему вставляют трубки с KOH и P_2O_5 или CaCl_2 . Для получения аргона из воздуха методом химического поглощения применяют в качестве поглотителя также карбид кальция, который является более дешевым продуктом, чем металлический кальций или магний. Следует заметить, что аргон, полученный из воздуха путем химического удаления азота и кислорода, содержит в себе также и все остальные редкие газы, т. е. гелий, неон, криптон и ксенон в той пропорции, в которой они содержатся в воздухе. Поскольку количество $\text{He} + \text{Ne} + \text{Kr} + \text{Xe}$ в воздухе по сравнению с количеством

аргона составляет около 0,2%, то для практических целей аргон, полученный путем химического поглощения, является достаточно чистым. Однако для многих исследовательских целей необходим аргон, освобожденный от остальных редких газов. С этой точки зрения аргон, получаемый на описанной установке Клода, является более чистым, чем аргон, полученный путем химического удаления кислорода и азота из воздуха.

В тех случаях, когда необходимо очистить аргон от остальных редких газов, можно пользоваться теми способами, которые даны выше при описании методов определения редких газов.

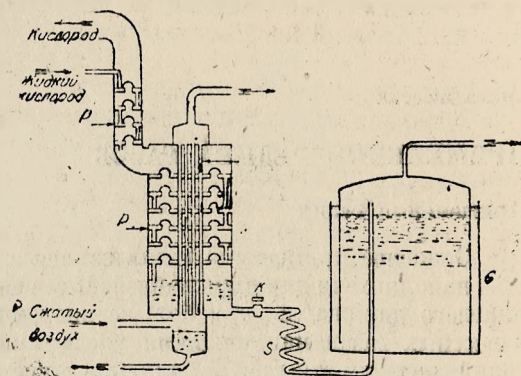
Извлечение криптона и ксенона из воздуха

Температуры кипения криптона и ксенона значительно выше температуры кипения кислорода, поэтому в машинах Линде или Клода криптон и ксенон будут находиться в жидком кислороде, а не в азоте. Если порцию

¹ Travers, The discovery of the rare gases, 1928.

жидкого кислорода заставить испаряться, то естественно, последние порции кислорода будут обогащены криптоном и ксеноном. На этом и основано извлечение криптона и ксенона из воздуха. Установка Клода для обогащения кислорода криптоном и ксеноном изображена на фиг. 34. Жидкий кислород поступает по трубе в испаритель, в котором имеется ряд тарелок

$P - P$, через середину испарителя по трубам продувается сжатый воздух. Жидкий кислород испаряется, стекая вниз по тарелкам, и в газообразном виде уходит по трубе T . На дне испарителя скапливается кислород, уже обогащенный криптоном и ксеноном. Этот кислород нагревается и испаряется, проходя через кран K и змеевик S , и поступает в газгольдер. Поступающий в газгольдер кислород уже содержит около 0,1% криптона и ксенона. Дальнейшая очистка криптона и ксенона производится химическим способом, путем сжигания кислорода с точно рассчитанным количеством водорода. При избытке водорода, равном $\frac{1}{20}$ от количества кислорода, содержание криптона и ксенона поднимается после сжигания до 2%.



Фиг. 34.

Для удаления водорода смесь его с Kr и Xe сжигают с окисью меди, и образующиеся пары воды поглощают фосфорным ангидридом. Для тщательной очистки газ пропускают не только через окись меди, но и через другие поглотители, как накаленная медь, едкий калий и металлический кальций, нагретый до 700° для удаления всех могущих быть в газе посторонних примесей. Можно также пропустить газ через охлаждаемый жидким кислородом силика-гель, который поглотит криптон и ксенон и не задержит водород. После удаления водорода смесь криптона и ксенона подвергают дробной разгонке при низких температурах, пользуясь разницей в упругостях их паров.¹

¹ Travers, The discovery of the rare gases, London 1928; F. J. Allen and R. B. Moore. «Journ. Amer. Chem. Soc.», p. 2512, 1931, May.

ПРИМЕНЕНИЯ РЕДКИХ ГАЗОВ

Применения гелия

Основное применение гелия заключается в пользовании им в качестве наполнителя для дирижаблей. Чем меньше удельный вес газа, наполняющего дирижабль, тем больше подъемная сила дирижабля. Из всех известных газов наименьшими удельными весами обладают водород и гелий, поэтому эти газы и являются в настоящее время главными наполнителями дирижаблей и аэростатов. Лишь в редких случаях для наполнения привязных аэростатов пользуются светильным газом, подъемная сила которого значительно уступает подъемной силе водорода и гелия. Подъемная сила газа равна разности между весом воздуха и весом газа, взятых в равных объемах. Следовательно, подъемная сила 1 м^3 водорода равна: вес 1 м^3 воздуха — вес 1 м^3 водорода.

Считая вес 1 м^3 воздуха равным $1,29 \text{ кг}$, а вес 1 м^3 водорода равным $0,09 \text{ кг}$, мы получим для подъемной силы 1 м^3 водорода величину $1,2 \text{ кг}$. Поскольку 1 м^3 гелия весит $0,178 \text{ кг}$, подъемная сила 1 м^3 гелия составит величину $1,29 \text{ кг} - 0,178 \text{ кг}$, т. е. около $1,11 \text{ кг}$.

Таким образом разница между подъемной силой гелия и водорода составит всего лишь около 7% , и дирижабль, наполненный гелием, обладает 93% подъемной силы водородного дирижабля равного объема.

По сравнению с гелием основное преимущество водорода как наполнителя дирижаблей состоит в его большей подъемной силе и дешевизне. Подъемная сила водорода лишь на 7% больше подъемной силы гелия. Однако если мы учтем эту разницу в отношении полезной нагрузки и коммерческого груза, то эта разница возрастет в несколько раз. Дело в том, что на долю полезной нагрузки приходится меньше половины полной подъемной силы газа, поскольку большая часть ее уходит на поднятие самого корпуса дирижабля. Таким образом эта разница в 7% от полной подъемной силы по отношению к полезной нагрузке составит уже значительно большую величину ($15 - 20\%$). Если же учесть коммерческий груз, перевозимый дирижаблем, то можно считать, что водородный дирижабль в состоянии взять приблизительно вдвое больший коммерческий груз, чем дирижабль, наполненный гелием. Основной недостаток водорода заключается в его легкой воспламеняемости и взрываемости. Какая-нибудь случайная искра может вызвать взрыв и следовательно полную гибель дирижабля со всеми находящимися на нем людьми. Известен целый ряд случаев гибели водородных дирижаблей от воспламенения, например дирижаблей «Ромо», «Диксмоде», К-38 и др. Известны случаи воспламенения и гибели нескольких аэростатов. Сравнительно недавно

произошла катастрофа большого водородного английского дирижабля R-101, когда после удара дирижабля о землю произошло воспламенение водорода, в результате которого сгорел заживо почти весь экипаж и пассажиры.

Гелий как химически инертный газ не горит и не взрывается, поэтому для гелиевого дирижабля практически исключена опасность гибели от пожара и взрыва. Это свойство гелиевых дирижаблей представляет особую ценность во время войны.

Невоспламеняемость гелия и связанная с этим безопасность является настолько ценным свойством, что вопрос о наполнителе для дирижаблей — «гелий или водород» — должен быть безусловно решен в пользу гелия, несмотря на его меньшую подъемную силу. Весь вопрос состоит в настоящее время в том, что гелий является редким газом, и большими его количествами обладает лишь Америка, которая и является монополистом гелия. В остальных странах месторождения гелия еще не найдены, и поскольку Америка свой гелий не продаст, остальные страны имеют возможность наполнять свои дирижабли только водородом. Например знаменитый германский дирижабль «Граф Цепеллин», совершивший в 1930 г. кругосветный перелет, а в дальнейшем летавший на Северный полюс, — наполнен водородом. Последние американские дирижабли все наполнены гелием, например «Акрон», имеющий емкость около 240 тыс. м³. Точно так же будет наполнен гелием и строящийся в Германии для САСИ дирижабль Z-129.

Помимо невоспламеняемости гелий обладает и другими ценными в дирижаблестроении свойствами. Диффузия гелия через оболочку дирижабля происходит медленнее, чем диффузия водорода. Скорость диффузии гелия составляет 0,7 от скорости диффузии водорода. С течением времени находящийся внутри оболочки гелий загрязняется продиффундировавшим сквозь оболочку воздухом. Свойства гелия позволяют сравнительно быстро и дешево произвести его полную очистку от примеси воздуха и таким образом восстановить его полную подъемную силу. В Америке применяются помимо стационарной также и передвижные (на железнодорожных платформах) станции для очистки гелия.

Стоимость очистки гелия очень невелика и составляет по американским данным около 1 долл. за 1000 куб. футов. Очистку гелия в САСИ производят не одновременно из всего дирижабля, а постепенно из отдельных камер дирижабля, по мере того как эти камеры оказываются загрязненными воздухом больше допустимого предела.

Невоспламеняемость гелия позволяет увеличивать или уменьшать высоту подъема путем нагревания или охлаждения, пользуясь для этого электричеством или моторным топливом.

Для увеличения подъемной силы гелия к нему подмешивают некоторое количество водорода, именно до 26%. Многочисленные испытания показали, что смесь гелия, содержащая водород до 20% не представляет опасности в отношении воспламенения и взрыва, равно как и очистка подобной смеси не представляет затруднений. Это повышение подъемной силы гелиевого дирижабля за счет примеси водорода, а также возможность помещения оборудования (моторы, машины и т. п.) непосредственно в корпусе дирижабля, что уменьшает его лобовое сопротивление, до некоторой степени элиминирует ту разницу в поднимаемом коммерческом грузе, которая имеется между гелиевыми и водородными дирижаблями.

Помимо дирижаблестроения гелий применяется и для других целей. Гелий в числе других редких газов служит наполнителем для специальных ламп,¹ затем гелий применяется в водолазных приборах, так как его добавление к кислороду облегчает выделение углекислоты из легких, что дает возможность более длительного пребывания под водой. Химическая инертность гелия, высокая теплопроводность и другие свойства дают возможность найти для него широкое применение во многих областях промышленности. Малая растворимость гелия в расплавленных металлах дает возможность применять его в металлургической промышленности при различных отливках, когда требуется предохранить их от образования раковин и от реагирования расплавленных металлов с другими газами. Благодаря своей невоспламеняемости и большой теплопроводности гелий может быть применен для тушения пламени. Опыты, произведенные в Америке над тушением пламени горючих газов гелием, показали, что в этой области гелий превосходит и углекислоту и азот, а также и аргон.

Невоспламеняемость, малый удельный вес и большая теплопроводность гелия дают возможность применять его в процессах измельчения некоторых веществ, которые легко воспламеняются в мелкораздробленном состоянии.

Гелий уже в настоящее время применяется для отопления пассажирских и иных помещений дирижаблями путем циркуляции в замкнутой системе гелия, подогреваемого теплотой выхлопных газов двигателя.

Особенно следует отметить применение гелия при различного рода специальных научных исследованиях, например в области получения низких температур. Сжижение гелия дало возможность получить наиболее низкие достижимые температуры. При испарении жидкого гелия удалось получить температуру, отстоящую от абсолютного нуля меньше, чем на 1 градус.

Применения аргона, неона, криптона и ксенона

Помимо гелия из остальных редких газов промышленное применение в настоящее время имеют только аргон и неон; что же касается криптона и ксенона, то таковые промышленного применения еще не имеют по той причине, что их количества, добываемые как побочный продукт при производстве кислорода, являются очень незначительными.

Аргон и неон применяются в настоящее время в электротехнической промышленности для наполнения различных ламп. Для этих же целей применяется и гелий, который вводится в лампы в большинстве случаев в виде его смеси с неоном.

Гелий, неон и аргон применяются для наполнения ламп по той причине, что они обладают по сравнению с другими газами целым рядом очень ценных свойств, к числу которых относится их химическая инертность, большая электропроводность и т. д.

Основное применение аргона заключается в том, что им наполняют так называемые полуваттные лампочки. Обыкновенные электрические лампочки накаливания, которыми пользуются для целей освещения, в первое время после их изобретения представляли собой тип «пустотных»

¹ См. ниже.

ламп. Внутри тщательно эвакуированного стеклянного баллона помещалась угольная нить, накал которой и давал свет. Расход тока, отнесенный к единице силы света в этих лампах, был довольно значительным и доходил до 3 — 5 W на свечу.

Яркость накаливаемой нити в очень большой степени зависит от ее температуры, причем эта яркость растет гораздо быстрее, чем температура. По этой причине для понижения удельного расхода тока на свечу выгодно держать нить при максимальной допустимой температуре. Зависимость яркости нити от ее температуры видна из табл. 36.

ТАБЛИЦА 36

Яркость и температура накаливаемого тела

Источник света	Яркость в свечах на 1 см ²	Температура
Керосиновое пламя	1,4	1850°
Угольная нить	55	2150°
Вольфрамовая нить пустотных 25-ваттных ламп	190	2450°
Вольфрамовая нить, газонаполненных 100-ваттных ламп	597	2760°
Вольтова дуга	18 000	4200°

Для угольной нити применение более высокой температуры против указанной в таблице оказалось невыгодным, вследствие быстрого разрушения нити, поэтому в дальнейшем в лампочках накаливания стали применять вольфрамовые нити, что дало возможность довести температуру накала до 2400 — 2500°. Вследствие большого выигрыша в яркости расход тока в этих лампах был снижен до 1,3 W на свечу, т. е. до величины в 3 — 4 раза меньшей, чем в лампочках с угольной нитью. Поскольку температура плавления вольфрама очень высока (3370°), то дальнейшему повышению температуры накала нити препятствовало лишь распыление нити, которое быстро росло с повышением температуры. Следующим шагом вперед в деле снижения удельного расхода тока явилось наполнение лампочек инертным газом. Дело в том, что распыление нити в вакууме происходит гораздо быстрее, чем в том случае, когда она окружена газом, напр. при атмосферном давлении. Наполнив лампочку инертным газом, который не реагировал бы с накаливаемой нитью, мы сможем благодаря значительному уменьшению распыления нити поднять ее температуру еще выше. Вследствие нахождения в лампочке газа известная часть тепловой энергии будет теряться через теплопроводность и конвекцию, но выигрыш в яркости из-за повышения температуры настолько велик, что, покрыв все потери, мы будем иметь выигрыш и в расходе тока, который в газонаполненных лампах большой яркости снижается до 0,7 — 0,6 W на свечу.

Для наполнения ламп применяют в качестве инертного газа азот и аргон, при чем последний имеет перед азотом то преимущество, что обладает большей химической инертностью и меньшей теплопроводностью. Обычно лампы наполняются не чистым аргоном, а смесью из 85% аргона и 15% азота для того, чтобы избежать возникновения вольтовой дуги,

легко получающейся в чистом аргоне. Применение аргона особенно выгодно для малых ламп с небольшой яркостью, так как в малых лампах потеря энергии через теплопроводность и конвекцию достигает относительно большой величины. Малая теплопроводность аргона позволяет значительно уменьшить эти потери.

Основное применение неона в промышленности заключается в наполнении им различных специальных ламп, к числу которых относятся: неоновая дуговая лампа, светящиеся трубки Мурё и Клода, безэлектродные индукционные лампы, лампы тлеющего разряда, фотоэлементы, выпрямители и др. В некоторых лампах применяется не чистый неон, а его смесь с гелием (75% Ne и 25% He), получаемая как побочный продукт при производстве кислорода.

Применение неона для наполнения специальных ламп основано на наличии у неона ряда ценных свойств помимо его химической инертности. К числу этих свойств относится очень небольшое катодное падение потенциала, что дает возможность пользоваться лампами при сравнительно невысоких потенциалах и снижает расход тока, который в неоновых дуговых лампах и светящихся трубках составляет около 0,5 W на свечу. Лампы и трубки наполняются неоном при давлении в несколько миллиметров ртутного столба, поэтому количество неона, потребное для наполнения, очень невелико. Свет, испускаемый неоновыми лампами, — светлорозовый. Примесь ртутных паров в неоне дает зеленовато-голубое свечение. Применяя трубки из окрашенного стекла и вводя примеси других газов можно получить самые разнообразные оттенки свечения. Расход тока в цветных трубках будет несколько выше — именно до 3 W на свечу. Благодаря тому обстоятельству, что розовый свет неоновых ламп подвергается очень небольшому рассеянию туманом, влажной атмосферой и мглой, — неоновые лампы широко применяются для сигнальных целей на маяках и аэродромах. Помимо применения для сигнальных целей, — неоновые лампы и трубки применяются для различного рода рекламных целей.

Если замкнутый стеклянный баллон, наполненный газом под небольшим давлением, поместить в поле токов высокой частоты, то через газ будет проходить индукционный светящийся разряд.

Таким путем мы получаем безэлектродные индукционные лампы. Наполнителями подобных ламп служат неон, аргон, гелий и различные примеси для придания свечению требуемого оттенка.

Световые свойства безэлектродных ламп очень высоки. При небольшом размере стеклянного баллона (7 — 8 мм) можно получить силу света до 20 000 свечей при удельном расходе всего лишь 0,15 W на свечу. Таким образом безэлектродная лампа потребляет в 4 — 5 раз меньше энергии, чем равные по яркости газонаполненные лампочки накаливания. Безэлектродные лампы применяются в настоящее время на маяках и аэродромах. Препятствием для широкого распространения безэлектродных ламп служит дороговизна первоначального оборудования. Можно надеяться, что с удешевлением и усовершенствованием потребного оборудования безэлектродные лампы будут получать все более и более широкое распространение.

Помимо применения неона, а также и других редких газов для наполнения фотоэлементов, выпрямителей, индикаторов и т. п., необходимо особо отметить то применение, которое нашла себе неоновая лампа в теле-

видении. На передающей станции изображение (подвижное или неподвижное) приходится разбивать или, как говорят, развертывать по порядку на отдельные элементы и передавать их последовательно один за другим при помощи фотоэлемента в виде импульсов электрического тока. Эти импульсы, будучи переданы по проводам или по радио, накладываются на электроды неоновой лампы. Изменения силы свечения неоновой лампы будут строго соответствовать изменениям яркости отдельных элементов передаваемого изображения. При помощи соответствующих приспособлений (диск Нипкова и пр.) световые эффекты неоновой лампы складываются в изображение, являющееся копией того, которое прошло перед передающим аппаратом.

Отсутствие инерции, пропорциональность между силой получаемых импульсов электрического тока и силой свечения, а также устойчивость в работе делают неоновую лампу незаменимой в телевидении.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Глава первая. Редкие газы и их свойства

Открытие редких газов	3
Основные физические и химические свойства редких газов.	5
Диффузия редких газов через твердые тела.	6
Спектры редких газов	7
Поглощение редких газов углем	12

Глава вторая. Методы определения редких газов

Очистка редких газов от прочих газообразных элементов и соединений	14
Приборы для определения He (+ Ne) методом угольного поглощения (Кэди и Мак-Фарланда, Дюара, Мак-Лейнана, Соколова и Черепеникова)	15
Приборы для определения Ne (+ Ne) и A (+ Kr + Xe) (Муре, Панета и Соколова)	23
Определение гелия и аргона без применения низких температур	27
Определение редких газов в полевых условиях	32
Определение в газах неона, криптона и ксенона	36
Полный анализ на редкие газы	37
Определение редких газов в минералах и водах	39

Глава третья. Нахождение редких газов в природе

Нахождение редких газов в природных газах	42
Нахождение редких газов в минералах	58
Геологические и геохимические условия нахождения редких газов	62

Глава четвертая. Добыча гелия из природных газов

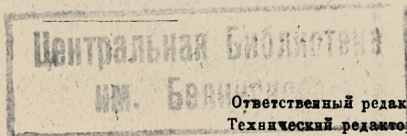
Добыча гелия в Канаде	70
Добыча гелия в САСШ	75

Глава пятая. Добыча редких газов из воздуха

Извлечение гелия и неона из воздуха	81
Извлечение аргона из воздуха	82
Извлечение криптона и ксенона из воздуха	84

Глава шестая. Применения редких газов

Применения гелия	86
Применения аргона, неона, криптона и ксенона	88



Сдано в набор 8 января 1933 г.
Поступило в печать 19 марта 1933 г.
Формат бумаги 62 X 94.

Количество печатных листов 5 $\frac{3}{4}$.
Количество печатных знаков в листе 48960.

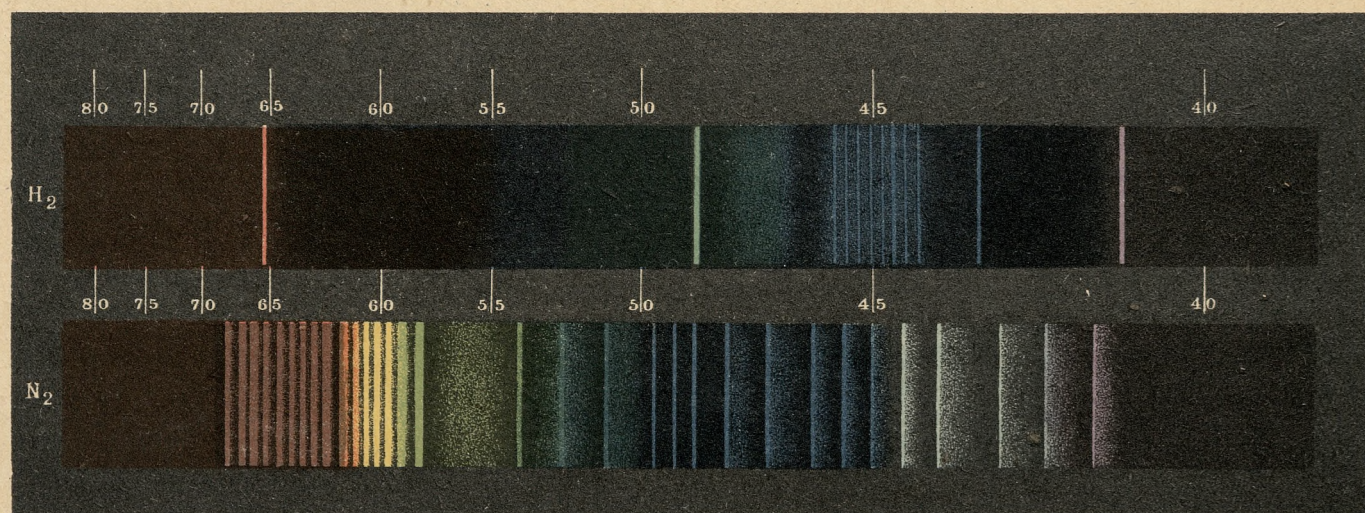
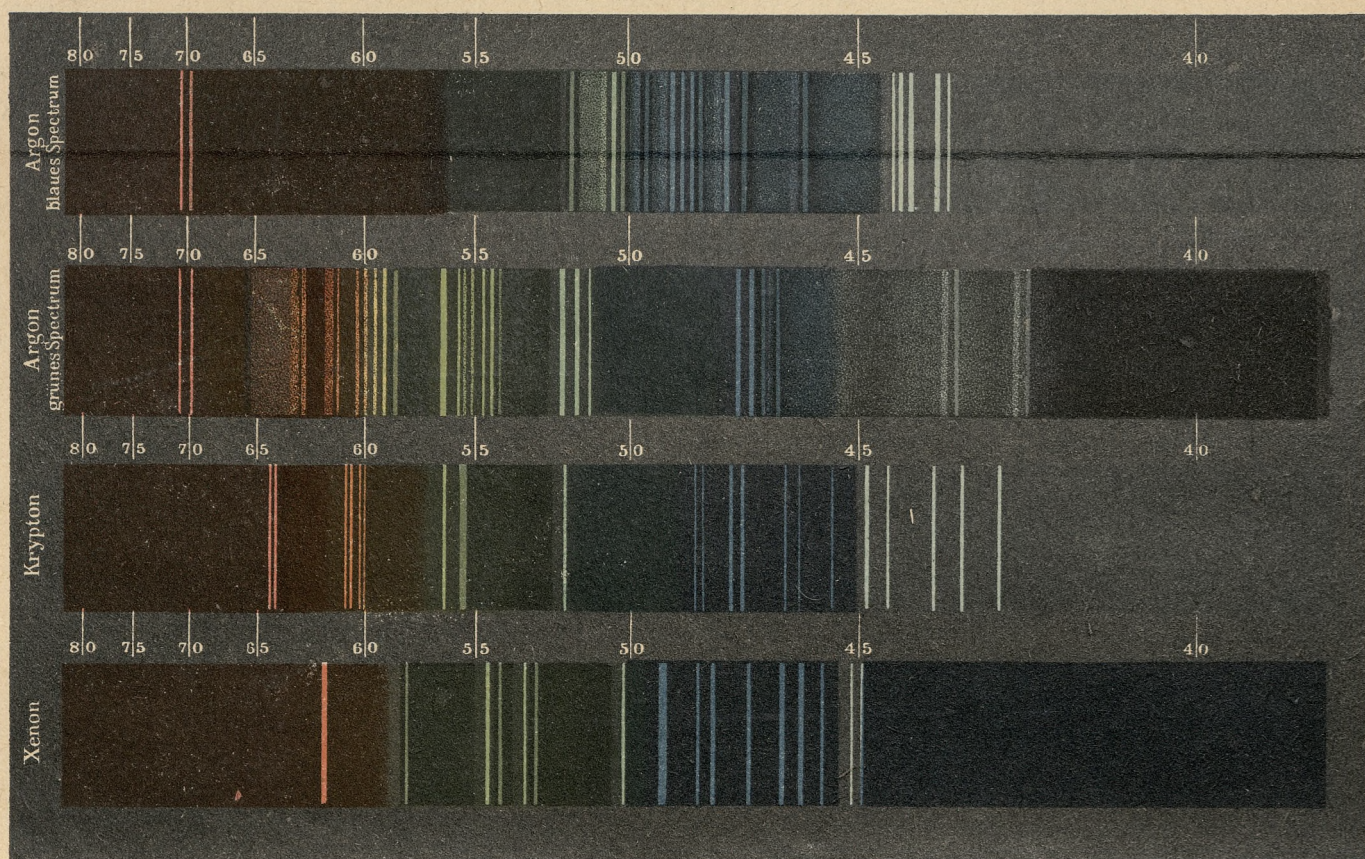
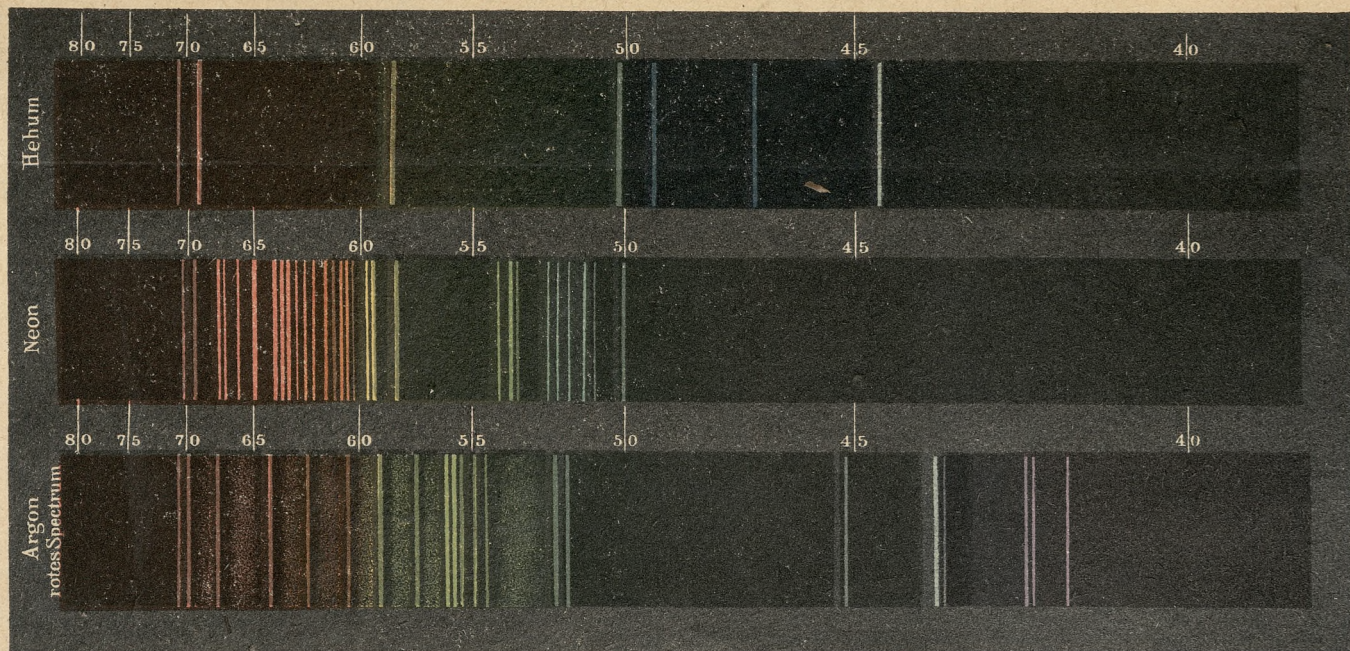
Ответственный редактор Н. Ф. Седых.
Технический редактор Я. И. Лебедев.

ПИ № 596.

Ленгориат № 5855.

Заказ № 1895.

Тираж 2150 экз.



Фиг. 35

3 р. 30 к.
Н-60-Б-4

№1620