

ИЗОТОП ВОДОРОДА И ТЯЖЕЛАЯ ВОДА

М. Темкин

ОТКРЫТИЕ ИЗОТОНОВ ВОДОРОДА

Водород является первым элементом, для которого найден простой способ практически полного разделения изотопов. Это объясняется тем, что у водорода отношение масс изотопов, определяющее разницу их свойств, значительно выше, чем у остальных элементов. Однако это разделение было осуществлено лишь в 1933 г., так как лишь в 1932 г. было доказано существование изотопа водорода с массой 2 (H^2) наряду с обычными атомами водорода (H^1). Это открытие связано с применением спектроскопических методов к проблеме изучения изотопов. Изотоп водорода не мог быть обнаружен обычным масспектрографическим методом Астона, так как следы ионов (H^2H^1+ маскируются следами ионов ($H^1H^1H^1+$), имеющих ту же массу.

Первое указание на существование тяжелого изотопа водорода было получено в связи с открытием существования изотопов кислорода O^{17} и O^{18} на основании изучения молекулярных спектров. Это открытие обнаружило, что основная единица атомных весов в химических и масспектрографических определениях не идентична: в первых средняя масса изотопов кислорода O^{16} , O^{17} и O^{18} (смешанных в отношении, примерно, 630 : 1 : 0,2) принимается за 16, а в последних за 16 принимается масса главного изотопа. Когда это обстоятельство было принято во внимание, существовавшее прежде согласие между определениями атомного веса водорода, сделанными химическими методами, и методами Астона исчезло и обнаружилось небольшое расхождение, составляющее 0,00021 единиц атомного веса. Бердэ и Менцель¹ указали, что это расхождение может быть объяснено, если предположить существование изотопа водорода с массой 2, при соотношении $H^1:H^2 = 4500:1$.

Чтобы обнаружить существование H^2 , Эррей, Бриквед и Мерфи² предприняли изучение атомного спектра водорода. Метод их основан на применении известной формулы Бора, дающей значения термов водорода и содержащей множитель

$$\frac{M}{M+m} \quad (M — \text{масса ядра, } m — \text{масса электрона),}$$

учитывающий

движение ядра *. Этот множитель показывает, что атомы водорода с различной массой ядра должны давать несколько различный спектр, причем расстояние между линиями H^1 и H^2 должно составлять 1—2 Å. Так как предполагаемая концентрация тяжелых изотопов была весьма мала, необходимо было обогатить водород тяжелыми изотопами с тем, чтобы ожидаемые линии спектра выступили более отчетливо. С этой целью Бриквед, основываясь на расчетах, показывающих, что упругость пара молекул H^1H^1 над твердым водородом должна превышать упругость пара молекул H^1H^2 и H^2H^2 (примерно втрое, приготовил образец водорода, представляющий остаток от испарения большого количества жидкого водорода вблизи тройной точки.

Эрей и Мерфи исследовали атомный спектр этого водорода. В обоих случаях они обнаружили линии, совпадающие в пределах точности измерений (0,02 Å, т. е. 1—2% измеряемой величины) с линиями, вычисленными для изотона с массой 2. Интенсивность этих линий в обычном водороде была очень мала, составляя лишь $1/4000$ интенсивности линий H^1 , образец, обогащенный тяжелым изотопом, дал линии в 5 раз большей интенсивности, не оставляя, таким образом, места сомнению в реальности существования этих линий. Никаких доказательств существования H^3 не было получено. Соотношение интенсивностей соответствует отношению $H^1 : H^2 = 4000 : 1$ в полном согласии с выводами Бердига и Менцеля. Открытие Эрея и его сотрудников вскоре было подтверждено Ближнем² при помощи масспектрографа. Отмеченную выше трудность, состоящую в том, что ионы $(H^1H^2)^+$ и ионы $(H^1H^1H^1)^+$ имеют одинаковую массу, он преодолел тем, что воспользовался масспектрографом специальной конструкции, позволяющей производить измерения при очень низких давлениях в области 10^{-5} — 10^{-6} мм Hg. Так как ион $(H^1H^1H^1)^+$ является вторичным продуктом, то его концентрация должна быть пропорциональна квадрату давления, в то время как концентрация иона $(H^1H^2)^+$ образующегося непосредственно из молекулы H^1H^2 , пропорциональна первой степени давления. Таким образом при низких давлениях благоприятствуют обнаружению иона $(H^1H^2)^+$.

Ближний исследовал обыкновенный водород и образец обогащенного изотопом водорода, приготовленный Брикведом.

* Обозначим силу притяжения электрона ядром, через F , вызванное ею ускорение электрона через a_1 и ядра через a_2 , тогда $F = a_1 m$ и $-F = a_2 M$. Относительное ускорение электрона $a = a_1 - a_2 = F \left(\frac{1}{m} + \frac{1}{M} \right)$, откуда следует, что если заменить массу электрона m на $\frac{mM}{M+m}$, то ядро можно считать неподвижным.

Опыты показали, что число ионов с массой 3 в обогащенном образце значительно превышало число их в обыкновенном водороде (при некоторых давлениях — в 10 раз). Ближайшей оценки соотношение $H^1:H^2$ в обогащенном образце, как 1050:1 с возможной ошибкой в 10% в хорошем согласии с приведенным выше результатом Эрея и сотрудников 800:1.

Мы ограничимся этими краткими сведениями о первых работах, доказавших существование изотопа водорода*, так как в настоящее время, как будет видно из дальнейшего изложения, мы располагаем значительно более простыми и осязательными доказательствами его существования.

РАЗДЕЛЕНИЕ ИЗОТОПОВ ВОДОРОДА

Вскоре после открытия H^2 последовал ряд работ, посвященных разделению изотопов водорода. Тейлор, Гаулд и Ближней³³ достигли пятикратного возрастания концентрации молекулы H^1H^2 , десорбируя водород с активного угля при температуре жидкого воздуха. Кремер и Поляны⁹ пытались достигнуть разделения изотопов при химической реакции (гидрирование стирола), однако результаты оказались отрицательными. Уонборн и Смит⁴² достигли некоторого незначительного обогащения воды тяжелым изотопом водорода путем фракционирования с 35-футовым дефлегматором. Они нашли также, что при адсорбции воды активным углем соотношение изотопов несколько изменяется. Однако наиболее эффективным оказалось разделение изотопов водорода при помощи электролиза.

Уонборн и Эрей⁴¹ впервые указали на то, что при электролизе вода обогащается более тяжелым изотопом. Они исследовали воду, полученную перегонкой электролитической жидкости промышленных электролизеров, служивших для получения водорода и работавших в течение ряда лет без смены электролита, но при постоянном добавлении воды. Оказалось, что содержание H^2 в этой воде, определенное спектроскопически, значительно превышало обычное, достигая величины 1:800.

Основываясь на данных Уонборна и Эрея, Льюис и Макдональд предприняли систематические опыты по обогащению воды тяжелым изотопом водорода. Вслед за кратким предварительным сообщением¹⁵, в июне 1933 г. появилось более подробное сообщение названных авторов¹⁶, описывающее получение воды, в которой 66% водорода являются тяжелым изотопом.

За изменением соотношения между изотопами они следили

* Несколько более подробное изложение читатель найдет в статье Ландсберга²⁷.

с помощью тщательных измерений плотности. Наблюдая температуру, при которой поплавок объемом в 10 см³ не тонул и не поднимался в обычной воде, и затем находя температуру, при которой равновесие поплавок устанавливалось в новом образце воды, авторы определяли разности плотностей с точностью до 0,000001 (при 16° разница в плотностях в 0,000001 соответствует изменению температуры равновесия поплавок на 0,006°). Разумеется вода должна быть тщательно перегнана и освобождена от растворенного воздуха.

Льюис и Макдональд начали с исследования воды из электролизера, работавшего в течение 4 лет без смены электролита и при постоянном добавлении дистиллированной воды взамен разложившейся. Плотность воды, отогнанной из этого электролизера, оказалась равной 1,000034 по отношению к плотности обычной воды при той же температуре. Это возрастание плотности с несомненностью указывало на накопление тяжелого изотопа.

Легко видеть, что в этих условиях полное разделение изотопов невозможно. Обозначим через α отношение процентной потери H² к процентной потере H¹; тогда, если объем воды поддерживается постоянным, отношение H² к H¹ будет постепенно приближаться к величине $1/\alpha$, которая является предельной, так как при H²:H¹ = $1/\alpha$ соотношение изотопов в выделяющемся водороде будет таким же, как и в добавляемой воде*. Другие соотношения получаются, если не добавлять воды и вести электролиз при изменяющемся объеме электролита. Обозначим через x_1 и x_2 количества H¹ и H²; тогда

$$\frac{dx_2}{x_2} = \alpha \frac{dx_1}{x_1}. \quad (1)$$

Интегрируя и вводя начальные количества x_1^0 и x_2^0 , получим:

$$\frac{x_2}{x_2^0} = \left(\frac{x_1}{x_1^0} \right)^\alpha. \quad (2)$$

Эта формула позволяет вычислить соотношение изотопов для каждой стадии электролиза, если известна величина α .

Из нее видно, что отношение $\frac{x_2}{x_1}$ возрастает беспрестанно по мере уменьшения количества воды и, следовательно, полное разделение изотопов этим способом вполне осуществимо.

Однако, прежде чем приступить на основании этих соображений к разделению изотопов водорода, нужно было установить, происходит ли при электролизе лишь обогащение тяже-

* При этом, как и в дальнейшем изложении, не принято во внимание испарение воды.

лым изотопом водорода или также и тяжелыми изотопами кислорода. С этой целью Льюис и Макдональд получили некоторое количество воды, показавшей температуру равновесия поплавок на $0,31^\circ$ выше, чем у обычной воды, путем электролиза воды из старого электролизера, причем объем воды был уменьшен на $\frac{1}{3}$. Эта вода была отогнана так, что пар проходил над нагретыми железными опилками и часть его превращалась в водород. Газы проходили в холодильник, из которого вода возвращалась в колбу без перегонки, а водород проходил в трубку с окисью меди, в которой он опять превращался в воду и затем конденсировался. По окончании процесса сгонкой горячую окись железа был пропущен ток водорода, давая второй образец воды, содержащей весь кислород, в то время как первый содержал весь водород первоначальной воды. Второй образец имел плотность обычной воды, в то время как первый опять показал разницу в $0,31^\circ$ в температуре равновесия поплавок. Таким образом было доказано, что изменение плотности воды вызвано исключительно накоплением тяжелого изотопа водорода.

После этого было приступлено к опытам по выделению тяжелого изотопа. 10 л воды из старого электролизера были разложены так, что объем остатка составил лишь 1 см³. Электролиз велся в 4 ступени — вначале 10 л 0,5 молярного раствора NaOH были доведены до объема в 1 л током в 250 А. 90% полученного раствора были нейтрализованы углекислотой, и вода была отогнана. К полученным 900 см³ воды были добавлены оставленные 100 см³ раствора щелочи, и полученный раствор был доведен до объема в 100 см³ в новом меньшем электролизере. Повторяя эту операцию, Льюис и Макдональд получили 1 см³ воды и определили ее плотность небольшим пикнометром. Она оказалась равной 1,035. Если предположить, что молекулы H₂O, H₂O и H²H²O имеют одинаковый объем (что, как будет показано ниже, не вполне верно), и принять во внимание разницу в молекулярных весах, то легко убедиться, что вода с вышеприведенным удельным весом должна содержать 31,5% H² по отношению ко всему водороду.

В следующем опыте было взято 20 л исходной воды и ее объем был доведен до 0,5 см³. Сила тока в первой стадии электролиза достигалась 400 А. Плотность полученной воды составила 1,073, что соответствует 65,7% H² по отношению ко всему водороду (при тех же упрощающих допущениях, как и выше). Электроды при этих опытах состояли из никеля. Температура воды не превышала 35° . Определяя плотность воды в различных стадиях электролиза и пользуясь уравнением (2), Льюис и Макдональд определили значение $\alpha = 0,2$. Таким образом H² выделяется при электролизе в пять раз медленнее, чем H¹. Они определили также приблизительно содержание H² в обычно-

вешной воде, во-первых, из эффективности электролиза и, во-вторых, приготовив чистую $\text{H}^2\text{H}^2\text{O}$ и найдя разницу в плотности по отношению к обычной воде. Оба метода показали, что на 1 часть H^2 приходится около 6500 частей H^1 (вода из города Беркли). Вода с содержанием $\frac{2}{3}$ $\text{H}^2\text{H}^2\text{O}$ была исследована Льюисом и Снеддингом²³ спектроскопически с целью обнаружить изотоп H^3 , так как очевидно, что если такой изотоп существует, то он должен накопиться в тяжелой воде в значительно большей концентрации, чем в исходной. Однако исследователи не обнаружили никаких признаков наличия H^3 и пришли к заключению, что если H^3 и существует, то его содержание в обычной воде должно быть меньше 1 : 6 000 000 *.

Вскоре Льюис и Макдональд¹⁷ получили 0,3 см³ воды, в которой по их вычислениям свыше 99% водорода должен был составлять H^2 . Удельный вес, однако, был найден равным 1,1059, в то время как вычисление в предположении равенства молекулярных объемов дает для чистой $\text{H}^2\text{H}^2\text{O}$ величину $\frac{20}{18} = 1,111$. Вода была вновь подвергнута электролизу, до тех пор, пока не осталось только 0,12 см³. Плотность была найдена равной 1,1053. Так как точные определения плотности при таких малых объемах затруднительны, то авторы пришли к выводу, что электролиз доведен ими до постоянной плотности, и приняли величину 1,1056 для удельного веса чистой $\text{H}^2\text{H}^2\text{O}$ при 25°. Вычисления показывают, что в окончательном образце содержится не более 0,01% H^1 по отношению ко всему водороду. Пользуясь этим образцом воды, Льюис и Макдональд определили ряд свойств тяжелой воды.

Однако, прежде чем переходить к изложению их результатов, рассмотрим объяснение различия в поведении изотопов водорода при электролизе и других процессах; данное Эрнстом и Шерманом¹⁰. Это объяснение исходит из понятия о нулевой энергии осциллятора. Как известно, современная квантовая механика дает для возможных значений энергии гармонического осциллятора ряд

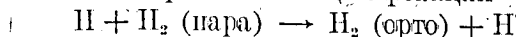
$$\frac{1}{2} h\nu, \frac{3}{2} h\nu, \frac{5}{2} h\nu,$$

где ν — частота колебаний, h — постоянная Планка **. Таким образом наименьшее значение энергии осциллятора равно $\frac{1}{2} h\nu$; эту энергию он сохраняет и при абсолютном нуле температуры (отсюда название — нулевая энергия). Однако при разруше-

* Джонстон и Доусон¹⁴ сообщают, что им удалось обнаружить H^3 в тяжелой воде магнито-оптическим методом. Однако этот метод обнаружения изотопов еще не является в настоящее время общепризнанным.

** См. например, Френкель, Волновая механика, т. I, М.-Л. 1933 или любое другое руководство по квантовой механике.

или осциллятора эта энергия выделяется, т. е. следовательно, нулевая энергия первоначальной связи в реагирующей молекуле, которая в первом приближении может быть трактована как гармонический осциллятор, должна вычитаться из энергии активации, определяемой высотой максимума кривой потенциальной энергии. И действительно, лишь приняв во внимание нулевую энергию молекулы H_2 (около 6 б. кал), Поляны и Эринг вычислили энергию активации реакции



в удовлетворительном согласии с опытными данными*.

В случае, когда в реакцию входит различные изотопы одного элемента, можно предполагать, что кривые потенциальной энергии, зависящие от строения электронных оболочек атомов, окажутся одинаковыми. Однако нулевая энергия исходных связей окажется различной, так как она зависит от величины ν , которая обратно пропорциональна квадратному корню из «приведенной массы», $\nu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$, где m_1 и m_2 — массы атомов, соединенных упругой связью**. Таким образом энергия активации процесса окажется различной для различных изотопов, а соответственно этому будет различаться и скорость процесса, связанная с энергией активации E множителем $e^{-\frac{E}{kT}}$.

В случае электролиза Эринг и Шерман исходят из предположения, что скорость процесса определяется скоростью десорбции атомов водорода с поверхности электрода и рекомбинации их в молекулы. При таком представлении величина α в уравнении (2) дается равенством

$$\alpha = e^{-\frac{\Delta E}{kT}}, \quad (3)$$

где ΔE — разность между нулевыми энергиями осцилляторов, состоящих из поверхностного атома металла и атома H^1 или H^2 .

Очевидно, что объяснение Эринга и Шермана, может быть удержано и при других взглядах на происхождение водородного перенапряжения, так как для него существенно лишь представление о существовании потенциального барьера при электролизе, вытекающее непосредственно из факта существования перенапряжения.

Из формулы (3) видно, что эффективность разделения быстро падает при повышении температуры. По Эрингу и Шерману $\frac{1}{2} h\nu$ для связи NiH^1 составляет 2,3 б. кал, а для

* См. статью Поляны в этом журнале т. I, стр. 315.

** См. статью Семенова в этом журнале т. I, стр. 19. Ср. также примечание на стр. 218.

связи NiH^2 — 1,6 б. кал. Отсюда находим, что при 20° (абс.) $\frac{1}{\alpha} = 1,3 \cdot 10^7$, при 90° (абс.) $\frac{1}{\alpha} = 38$ и при 273° (абс.) $\frac{1}{\alpha} = 3,2$. Последняя величина близка к найденной Льюисом и Макдональдом ($\frac{1}{\alpha} = 5$). С рассматриваемой точки зрения преимущество электролиза состоит в том, что хотя энергия активации процесса может быть значительна, наложение электрического потенциала заставляет процесс идти быстро при низких температурах.

Половинные кванты, создаваемые действием вандерваальсовых сил и проявляющие свое действие при процессах испарения и физической адсорбции, невелики и могут проявляться лишь в области температур жидкого воздуха. Процессы, включающие разрыв гомеоплярных связей при средних или низких температурах, значительно более эффективны. Любой агент, вызывающий реакцию при низких температурах, будет, по Эрингу и Шерману, приводить к разделению изотопов. Примерами таких агентов может служить действие катализаторов, света, электрических разрядов и электролиз.

Впоследствии Топлей и Эринг³⁸ определили отношение скоростей разряда ионов H^1 и H^2 на различных катодах. В растворе едкого кали (0,5N) были получены следующие значения $\frac{1}{\alpha}$: Pb — 7,4; 7,2; Fe — 7,6; 6,9; Pt — 7,6; 6,5; Cu — 6,8; Ni — 5,5; Ag — 5,3; 5,0. В кислом растворе (0,5N серная кислота) были получены величины — Pt — 5,7; 5,7; Cu — 5,5; 5,8. Все эти величины примерно вдвое больше максимальной величины гидр, которую можно ожидать, исходя из представления о том, что скорость катодного процесса определяется скоростью соединения атомов в молекулы. Исходя из представления Фольмера о том, что определяющим скорость процессом является разряжение ионов гидроксония, можно ожидать значительно большей величины α , так как нулевая энергия связи O—H очень велика. Авторы отсюда заключают, что должно быть отдано предпочтение Фольмеровской теории перенапряжения.

Другое возможное объяснение различия в поведении изотопов водорода исходит из представления о том, что известный квантово-механический эффект прохождения сквозь потенциальный барьер может играть роль при химических процессах (проницаемость барьера зависит от массы частицы). Однако, так как справедливость такого предположения сомнительна, мы не будем рассматривать это объяснение более подробно.

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТЯЖЕЛОЙ ВОДЫ

Переходя к изложению свойств тяжелой воды, отметим прежде всего, что различие в свойствах H^2 и H^1 настолько ве-

лико, что целесообразно эти изотопы различать особыми названиями. Эррей, Мерфи и Бриквед⁴⁰ предложили названия протий и дейтерий для H^1 и H^2 соответственно (от греческих слов *protos* и *deuteros*, обозначающих первый и второй). Название «водород» сохраняется для естественной смеси изотопов или для любой смеси изотопов в тех случаях, когда ее состав по отношению к изотопам не имеет значения. Эти названия допускают образование ряда производных слов, как, например, протиды и дейтериды, протоксил и дейтероксил, протаты и дейтераты и т. д. по аналогии с гидридами, гидроксидом, гидратами и т. п. В качестве химических символов протия и дейтерия предлагается оставить обозначения H^1 и H^2 , причем они должны читаться, как протий и дейтерий.

Эта номенклатура в настоящее время является наиболее употребительной в американской литературе, и мы будем ее придерживаться в дальнейшем изложении.

Определение атомного веса дейтерия было произведено Бейбриджем⁴ масспектрографическим методом, пользуясь тяжелой водой Льюиса. Точность его измерений весьма высока. Атомный вес H^2 равен $2,01363 \pm 0,00008$ по отношению к O^{16} (обычно принимают в настоящее время для атомного веса H^2 округленную величину 2,0136).

Атомный вес H^1 по определению того же автора равен 1,007775⁵. По вопросу об отношении количеств H^2 и H^1 в обычной воде в литературе существуют довольно противоречивые указания. Выше был приведен результат Льюиса и Макдональда 1 : 6500. Некоторые авторы считают, что содержание H^2 значительно меньше и близко к 1 : 30 000. Повидимому, наиболее достоверен паряду с приведенным выше результат Вликлеса и Гаулда³ — 1 : 5000 с возможной ошибкой в 10% (вода из Принсептона). В этой работе вода разлагалась полностью железом, и содержание H^2 в водороде определялось масспектрографическим методом. В цитируемой статье дан очень полный обзор литературы по этому вопросу. Повидимому, отношение $H^2 : H^1$ несколько варьирует в зависимости от источника воды. Описание техники электролитического получения H^2H^2O , кроме цитированной статьи Льюиса и Макдональда, дано Тейлором, Эррингом и Фростом³⁵, а также Харкинсом и Доде¹¹.

Мы видели выше, что Льюис и Макдональд получили некоторое количество чистой окиси дейтерия H^2H^2O . Ими были сделаны следующие измерения: точка плавления $+3,8^\circ$, точка кипения при нормальном давлении $101,42^\circ$. Давление паров было сравнено с давлением паров обычной воды в дифференциальном тензиметре. Результаты приведены в табл. 1, где P_1 — давление паров обычной воды (мм Hg), P_2 — давление паров H^2H^2O , t — температура в $^\circ C$. Точность измерения — около 0,1 мм.

Из различия в упругостях паров следует, что скрытая теплота испарения $\text{H}^2\text{H}^2\text{O}$ превышает соответствующую величину для обыкновенной воды на 259 кал/моль.

ТАБЛИЦА 1

t	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110
$P_1 - P_2$	2,3	3,9	6,1	9,1	13,1	18,0	23,9	30,7	38,4	47,0
P_2/P_1	0,87	0,88	0,89	0,90	0,913	0,923	0,933	0,942	0,949	0,956

Посредством дилатометра было определено изменение объема $\text{H}^2\text{H}^2\text{O}$ с температурой. Отношения объемов к объему при 4° , проинтерполированные для целых значений температур, даны в табл. 2.

ТАБЛИЦА 2

t	5	10	15	20	25	30	35	40
v_4^t	0,99987	0,99948	0,99958	1,00016	1,00111	1,00243	1,00415	1,00605

Удельный вес $\text{H}^2\text{H}^2\text{O}$ при 25° (1,1056) был приведен выше. Как и у обычной воды, у $\text{H}^2\text{H}^2\text{O}$ существует температура максимальной плотности, близкая к $11,6^\circ$.

Ряд свойств, окиси дейтерия был определен Селвудом и Фростом²¹. Они производили измерения, пользуясь образцами воды с различным содержанием $\text{H}^2\text{H}^2\text{O}$ вплоть до 92% и экстраполировали полученные величины к 100% $\text{H}^2\text{H}^2\text{O}$. Результаты приведены в табл. 3.

ТАБЛИЦА 3

Свойства тяжелой воды

	Обычная вода	31%	63,5%	92%	100%
Плотность d_{20}^4	0,9982	1,0314	1,0664	1,0970	1,1056 (Льюис)
Коэффициент преломления n_{20}^D	1,32293	1,33133	1,32992	1,32849	1,3281
Коэффициент преломления n_{20}^C	1,33094	1,32959	1,32824	1,32683	1,3265
Молярная рефракция (линия D)	3,711	—	—	—	3,677
Вязкость η_{20} (миллипуазы)	10,87	11,4	12,7	13,7	14,2
Поверхностное натяжение 20° (дин/см)	72,75	71,5	69,8	68,1	67,8
Магнитная восприимчивость $\times 10^6$ /гаусс	-0,72	—	—	0,65	—
Молярная восприимчивость $\times 10^6$	-13	—	—	-13	—

Селвуд и Фрост нашли в согласии с результатами Льюиса и Макдональда, что при электролизе не происходит заметного накопления тяжелых изотопов кислорода.

Таблица 3 приведена в том виде, как она дана авторами.

Содержание H^2 было вычислено по плотности воды, на основании величины 1,1056, данной Льюисом и Макдональдом. Однако Селвуд и Фрост ошибочно принимают эту величину за d_{20}^1 , в то время как в действительности эта величина является d_{25}^{25} . В соответствии с этим должен быть изменен ряд чисел таблицы. Так, например, вода, которую авторы считают 92%-ной, в действительности является 95,7%-ной, и, следовательно, экстраполяция к 100% проведена неверно. Кроме того, данные, относящиеся к вязкости, повидимому, рассчитаны неправильно. Вязкость обычной воды при 20° равна не 10,87, а 10,087; поэтому результаты должны быть изменены в отношении $\frac{10,087}{10,87}$.

Этим в значительной степени уменьшается расхождение между результатами Селвуда и Фроста и Льюиса и Макдональда. Последние авторы¹⁸ произвели измерения вязкости воды, содержащей 70 и 90% $\text{H}^2\text{H}^2\text{O}$, в связи с вопросом о подвижности ионов в тяжелой воде (см. ниже). Зависимость между вязкостью и содержанием дейтерия очень близка к линейной, так, отношение η_2/η_1 при 20° (η_1 — вязкость $\text{H}^1\text{H}^1\text{O}$, η_2 — вязкость $\text{H}^2\text{H}^2\text{O}$) было найдено равным 1,249 экстраполяцией от 90% и 1,244 — экстраполяцией от 70%.

90%-ный образец был сравнен с обычной водой при температурах от 5° до 35° . Результаты, экстраполированные к чистой $\text{H}^2\text{H}^2\text{O}$, показывают, что η_2/η_1 изменяется почти линейно с температурой. Величины для целых значений температур, полученные интерполяцией, приведены в табл. 4. По мнению авторов, точность результатов 0,5%.

ТАБЛИЦА 4

Вязкость чистой $\text{H}^2\text{H}^2\text{O}$.

$t^\circ\text{C}$	5	10	15	20	25	30	35
η_2/η_1	1,309	1,286	1,267	1,249	1,232	1,215	1,198
η_1	15,19	13,10	11,45	10,09	8,95	8,00	7,21
η_2	19,83	16,85	14,51	12,60	11,03	9,72	8,64

Диэлектрическая постоянная $\text{H}^2\text{H}^2\text{O}$ была определена Льюисом, Олсоном и Мароном¹⁹. Они нашли отношение диэлектрических постоянных $\text{H}^2\text{H}^2\text{O}$ и $\text{H}^1\text{H}^1\text{O}$ $D_2/D_1 = 0,990$ при 25° (среднее из трех определений). При понижении температуры это отношение удаляется от единицы.

Мы видим, что окись дейтерия по ряду физических свойств довольно сильно отличается от обычной воды, причем это различие, как правило, уменьшается при повышении температуры. Большой интерес представляет вопрос о подвижности ионов в $\text{H}^2\text{H}^2\text{O}$, в особенности о подвижности иона дейтерия, в связи с аномально высокой подвижностью иона водорода в обычной воде.

Соответствующие измерения были сделаны Льюисом и Дуди²⁰. Они измерили электропроводность растворов хлористого водорода (приблизительно 0,017*M*) и хлористого калия (приблизительно 0,086 *M*) в почти чистой (97%) $\text{H}^2\text{H}^2\text{O}$. При этом им пришлось пользоваться миниатюрным сосудом для измерений электропроводности, позволяющим делать измерения с 0,25 см³ раствора. Результаты, графически проинтерполированные для целых температур и слегка экстраполированные к чистой $\text{H}^2\text{H}^2\text{O}$ представлены в табл. 5.

ТАБЛИЦА 5

t °C	5	15	25	35	18
κ (KCl)	1,212	1,180	1,162	1,152	1,173
κ (HCl)	1,476	1,423	1,390	1,342	1,414

κ (KCl) обозначает отношение эквивалентных электропроводностей хлористого калия в обычной воде и чистой $\text{H}^2\text{H}^2\text{O}$, κ (HCl) — отношение эквивалентных электропроводностей H^1Cl в обычной воде и $\text{H}^2\text{H}^2\text{O}$.

С помощью допущения, что отношению эквивалентных электропроводностей к эквивалентной электропроводности при бесконечном разведении — одинаково для каждого электролита в обоих растворителях, и допущения, что отношение подвижностей K^+ и Cl^- — одинаково в обоих растворителях, можно вычислить подвижности ионов. Таким путем авторы получают для подвижности ионов H^{2+} , K^+ и Cl^- в чистой $\text{H}^2\text{H}^2\text{O}$ при 18° величины 213,7; 54,5 и 55,3, в то время как соответствующие величины для H^{1+} , K^+ и Cl^- в обычной воде равны 315,2 64,2 и 65,2.

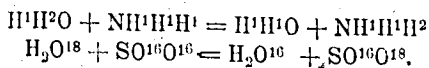
Мы видим, что ион H^{2+} , как и ион H^{1+} имеет аномально высокую подвижность. Тейлор, Калей и Эрринг³⁴ нашли, что растворимость солей в воде с высоким содержанием окиси дейтерия ниже, чем в обычной воде при той же температуре. В случае хлористого натрия было найдено, что в то время как 1,000 г обычной воды растворяет 0,359 г NaCl при 25°, 1,000 г воды, содержащей 92% $\text{H}^2\text{H}^2\text{O}$, растворяет только 0,305 г этой соли — разница составляет отрицательную величину — 15%. При пересчете на моли это соответствует 0,111 молей NaCl в моле обычной воды и 0,103 молей в моле тяжелой воды — разница достигает — 7,2%. Сходным образом для хлористого бария при 20° растворимость 0,357 г безводной соли в 1,000 г обычной воды, а 1,000 г 92%-ной $\text{H}^2\text{H}^2\text{O}$ растворяет только 0,289 г безводной соли при этой температуре: разница достигает 19,0%. Это соответствует 0,0309 моля BaCl в моле обычной воды и 0,0275 моля в моле тяжелой воды: разница в 11%.

Эти опыты производились в той же лаборатории, что и опыты Селвуда и Фроста, цитированные выше. Поэтому можно

предполагать, что тяжелая вода, с которой производились измерения, была не 92%-ная, а 95,7%-ная (см. выше). В соответствии с этим величины молярных растворимостей, возможно, нуждаются в некотором исправлении.

РЕАКЦИИ ТЯЖЕЛОГО ИЗОТОПА ВОДОРОДА

Перейдем теперь к рассмотрению имеющихся в настоящее время данных о реакциях тяжелого изотопа водорода. Мы видели, что Льюис и Макдональд разделили водород и кислород тяжелой воды путем пропускания пара над раскаленным железом. Значительно более удобен способ определения состава воды, предложенный Льюисом²⁹. Он основан на реакциях



При растворении аммиака в воде образуется гидроксид аммония, которая затем вновь распадается, причем процесс идет в прямом и обратном направлении с большой скоростью. При этом, очевидно, должен происходить быстрый обмен водородных атомов аммиака и воды, и должно быстро наступить почти равномерное распределение H^2 между аммиаком и водой.

Аналогично может протекать обмен кислородом между водой и сернистым газом, за счет промежуточного образования сернистой кислоты.

Льюис исследовал таким путем воду, полученную в фракционировочной колонке, работавшей в течение двух месяцев. Образец воды имел избыток плотности (по сравнению с обычной водой) в 0,000182. После шестикратного насыщения аммиаком и откачки аммиака избыток плотности оказался равным 0,000085, другими словами, по крайней мере 0,000097 из первоначального избытка плотности было вызвано H^2 . Другая часть того же образца была обработана сернистым газом, причем последний пропускался пузырьками сквозь воду в течение нескольких дней. Избыточная плотность остатка была 0,000109, т. е. по крайней мере 0,000073 из первоначального избытка плотности было вызвано присутствием O^{18} . В сумме имеем 0,000170 вместо 0,000182.

Обмен водородом между водой и растворенными в ней веществами был исследован несколько более детально Бонгофером и Броуном³⁰. Существование тяжелого изотопа дает возможность обнаружить такие реакции обмена, которые ранее не могли быть наблюдаемы, а именно, обмен водородом между различными веществами. При этом, разумеется, нет необходимости в чистой окиси дейтерия, нужна лишь вода, обогащенная H^2 в такой степени, чтобы определение плотности давало содержание H^2 с достаточной точностью. Авторы пользовались водой с

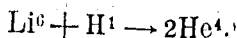
содержанием H^2 1 : 800 и 1 : 400. Измеряя плотность воды до и после взаимодействия воды с каким-либо веществом, можно определить количество H^2 , ушедшее из воды. Обозначим вес исходной тяжелой воды (включая пикнометр) через g_2 , вес обычной воды — через g_1 и вес тяжелой воды после обменного взаимодействия с каким-нибудь водородсодержащим соединением — через g ; тогда γ — доля водородных атомов этого соединения, вступивших в обмен с водородными атомами воды, будет равна

$$\gamma = \frac{g_2 - g}{g - g_1} \cdot \frac{1}{S} \cdot \frac{M_{(S)}}{M_{(H_2O)}} \cdot \frac{H_{(H_2O)}}{H_{(S)}}$$

где S — количество вещества в граммах, прибавленное к 1 см³ воды, $M_{(S)}$ — его молекулярный вес, $H_{(S)}$ — число водородных атомов в молекуле этого вещества (например для NH_4Cl $H_{(S)} = 4$) и $M_{(H_2O)} = 18$, $H_{(H_2O)} = 2$.

Опыты с хлористым аммонием дали величину $\gamma = 1,25$, т. е. практически единицу. Это показывает, что все водородные атомы иона аммония обмениваются с H-атомами воды. Отсюда вытекает равноценность H-атомов в ионе NH_4^+ . Этот результат, однако, не представляется неожиданным. Гораздо более удивителен результат опытов с тростниковым сахаром. Первый опыт дал величину $\gamma = 0,50$, второй $\gamma = 0,41$ или при несколько другом способе расчета $\gamma = 0,38$. Это значит, что больше половины водородных атомов сахара вступают в обмен с водородными атомами воды. Авторы предполагают, что обмениваются водородные атомы гидроксильных групп сахара, и приводят это в связь с электролитической диссоциацией сахара. Дальнейшее уточнение опытов покажет, насколько правильны эти предположения.

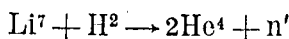
Еще более удивителен наблюдавшийся Олифантом²⁸ обмен газообразного водорода с водородом воды. Это наблюдение было сделано в связи со следующей работой: Олифант, Кинсей и Резерфорд²⁹, изучили эффект бомбардировки лития ионами тяжелого изотопа водорода. Как известно из опытов Кокрофта и Уолтона (Cockroft и Walton)*, а также Вальтера, Синельникова и Латышева, при бомбардировке лития протонами достаточной скорости наступает разложение ядра по схеме



Оказалось, что ионы тяжелого изотопа разлагают литий значительно легче, чем протоны. При этом происходят следующие процессы $Li^6 + H^2 \rightarrow 2He^4$

* См. Успехи физических наук, 12, 357, 1932.

и

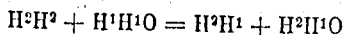


(n' — нейтрон Li^6 и Li^7 — изотопы лития с соответственным атомным весом).

При этих опытах смесь тяжелого водорода и гелия сохранялась в течение некоторого времени в газометре над водой. По истечении шести недель была замечена потеря активности газа по отношению к разложению лития, и определение содержания тяжелого изотона показало, что содержание H^2 уменьшилось более чем в двенадцать раз, в то время как общее количество водорода почти не изменилось.

Определение содержания H^2 производилось на основании определения числа частиц с большим пробегом (13,2 см), получающихся при бомбардировке лития. Эти частицы получают лишь за счет H^{1+} , но не H^{2+} и их образование может служить очень чувствительным «реактивом» на H^2 .

Олифант предполагает, что это уменьшение количества тяжелого водорода произошло за счет обмена газообразного водорода с водородом воды. Механизм такого процесса очень трудно себе представить. На основании существующих взглядов на природу активации, реакция



должна обладать большой энергией активации и поэтому не должна протекать с заметной скоростью при комнатной температуре.

Хорнutti и Поляньи¹³ нашли, что реакция между водородом и водой катализируется платиновой чернью. При встряхивании 8 см³ 1,1N раствора серной кислоты с 170 см³ водорода и 0,47 г платиновой черни при комнатной температуре, содержание дейтерия в водороде падает от 1,08% до 0,66%. По мнению авторов, это явление вызвано ионизацией водорода на платине, как на водородном электроде. Когда водородный электрод находится в равновесии с раствором, он все время превращает водород в ионы, причем равное количество молекулярного водорода образуется из ионов раствора. Очевидно, что если газообразный водород содержит дейтерий, то он может обменивать его таким путем на водород воды.

Авторы высказывают предположение, что медленный обмен, наблюдавшийся Олифантом, вызван каким-либо катализатором, действующим сходным путем, например стеклянными стенками сосуда.

Водород для этого опыта готовился разложением воды железом при 500°. При этом из воды, содержащей 1,8% окиси дейтерия был получен водород с содержанием 1,1% дейтерия. Это показывает, что тяжелая вода $\text{H}^2\text{H}^2\text{O}$ реагирует с железом медленнее, чем обыкновенная, как и следовало ожидать на осно-

вании изложенных выше теоретических соображений Эринга и Шермана.

Интересный результат, дополняющий приведенные выше результаты Бонгофера и Брауна был получен Паксу, наблюдавшим мутаротацию α -D-глюкозы в тяжелой воде³⁰. Оказалось, что в воде с плотностью $d_4^{20} = 1,06$ мутаротация происходит вдвое медленнее, чем в обычной воде (константа скорости в обычной воде 0,00546, в тяжелой воде 0,00290). Так как первый отчет по поляриметру делается через 6 мин. после прибавления воды, то автор приходит к заключению, что подвижной атом водорода сахара замещается тяжелым водородным атомом воды весьма быстро. Кроме того, этот результат подтверждает общепринятое в настоящее время объяснение явления мутаротации.

Очевидно, что пользуясь обменными реакциями, можно получить из тяжелой воды другие соединения дейтерия. Тейлор и Джунгерс³⁰ получили дейтероаммиак действием паров тяжелой воды на нитрид магния. Ими были получены образцы с содержанием 68,90 и 99% тяжелого водорода. Последний образец (99%) имеет температуру замерзания 199° (абс.) и температуру кипения 242,3° (абс.), в то время как соответствующие величины для обычного аммиака равны 195,2 и 239,75. Была измерена упругость пара дейтероаммиака при различных температурах, и путем сопоставления с упругостью пара обычного аммиака найдено, что скрытая теплота испарения NH_3^2 (Тейлор и Джунгерс пользуются обозначением ND_3) равна 5990 кал/моль. Скрытая теплота испарения равна 5797 кал/моль.

Совместно с Лавином (Lavin) были изучены спектры поглощения полученных продуктов в ультрафиолетовой области. Были обнаружены полосы, соответствующие несимметричным молекулам NH_2ND_2 . Инфракрасный спектр дейтероаммиаков был получен Сильверманом и Сандерсоном³².

Льюис, Макдональд и Шутц²⁴ получили хлористый дейтерий H^2Cl с помощью реакции между чистой H_2O и безводным хлористым магнием при 600°. При первоначальных определениях упругости пара H^2Cl авторы не нашли никакого заметного излома кривой в точке плавления. Более точные определения, приведенные в интервале от 152,6° (абс.) до 200,9° (абс.) дали следующие результаты для отношения давления пара H^2Cl (P_2) к давлению пара H^1Cl (P_1): для двух жидкостей:

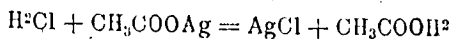
$$\log_{10} \frac{P_1}{P} = \frac{15.4}{T} - 0,075,$$

для двух твердых тел

$$\log_{10} \frac{P_1}{P_2} = -\frac{57.7}{T} + 0,387.$$

Тройная точка H^2Cl была определена визуально при $158,2^\circ$ (абс). Из приведенных выше уравнений были вычислены теплоты испарения жидкого и твердого H^2Cl и теплота плавления — 4151, 4292 и 141 кал/моль, пользуясь известными величинами для H^1Cl (4081, 5457 и 476); эти величины относятся к тройной точке. Низкая величина для теплоты плавления H^2Cl объясняет, почему в первоначальных опытах не удалось обнаружить перелома в кривой упругости пара.

С помощью реакции



Льюисом и Шутцем²⁵ была получена чистая дейтероуксусная кислота. Она имеет температуру плавления $13,3^\circ$ (т. е. на $3,3^\circ$ ниже, чем обычная уксусная кислота). (Мы видели, что температура плавления тяжелой воды выше, чем обыкновенной.) Ее упругость пара выше, чем у обычной уксусной кислоты на 7,5% при 50° и на 3% при 90° . В заключение, нейтрализовав кислоту безводной содой и определив плотность полученной воды, авторы убедились в том, что водородный атом карбоксильной группы не вступил в обмен с водородными атомами метильной группы.

О введении атомов дейтерия в ацетон см. сообщение Холфурда, Андерсона и Бэйтса¹².

ФИЗИОЛОГИЧЕСКОЕ ДЕЙСТВИЕ ТЯЖЕЛОЙ ВОДЫ

Большой интерес представляет вопрос о физиологическом действии тяжелой воды. Еще до того, как Льюису удалось получить воду с большим содержанием H^2 , им было высказано предположение, что тяжелая вода не должна поддерживать жизнь и будет умерщвлять высшие организмы. Как только в распоряжении Льюиса оказалось достаточное количество $\text{H}^2\text{H}^2\text{O}$, им были поставлены опыты для проверки этой мысли²².

Выбор объекта определяется тем, что количество имеющейся $\text{H}^2\text{H}^2\text{O}$ было мало. Опыты были произведены с семенами табака. Оказалось, что семена не прорастали в чистой $\text{H}^2\text{H}^2\text{O}$; в то время как семена, помещенные в обычную воду и находившиеся в совершенно сходных условиях, проросли и дали нормальные ростки.

Семена, помещенные в 50%-ную тяжелую воду, прорастали вдвое медленнее, чем в обычной воде.

Тейлор, Свингл, Эрнинг и Фрост²⁷ исследовали влияние тяжелой воды на водные организмы. Оказалось, что вода с высоким содержанием тяжелого водорода (92%) является токсичной для всех испытанных животных. Головастики зеленой лягушки *Rana clamitans* погибали через час после того, как были помещены в тяжелую воду. Обычная рыба аквариумов *Lebistes*

reticulatus убивалась тяжелой водой в течение 2 час. Плоские черви *planaria maculata* погибли в течение 3 час. Во всех случаях ставились опыты с контрольными животными в 30%-ной тяжелой воде и обычной дистиллированной воде, причем не наблюдалось никакого токсического действия в течение суток.

Значительно большей сопротивляемостью по отношению к токсическому действию тяжелой воды обладает простейшее — *paramecium caudatum*: смерть наступает лишь через 48 час.

В противоположность этому действию чистой $\text{H}^2\text{H}^2\text{O}$, Барнес⁶ наблюдал, что вода, незначительно обогащенная тяжелым изотопом (плотность 1,00061), сообщает водоросли *спирогира* долговечность большую, чем обычная. См. также сообщение Барнеса и Ларсона⁷.

Число работ, посвященных изучению свойств изотопа водорода и его соединений, к настоящему времени уже весьма велико и увеличивается с каждым днем, поэтому настоящий обзор по необходимости является неполным. Однако приведенный материал достаточно ярко показывает, насколько интересные результаты могут быть получены в этой области, и какое широкое поле для экспериментальной работы открылось благодаря открытию способа разделения изотопов водорода. В настоящее время в ряде лабораторий ведется работа по разделению изотопов кислорода.

Льюис и Лютен²⁶ предлагают для полного определения состава воды по отношению к изотопам определять наряду с плотностью показатель преломления с помощью интерферометра. В то время как накопление O^{18} повышает плотность воды, его влияние на показатель преломления противоположно действию H^2 , как это было установлено, пользуясь образцом воды с 0,5% O^{18} .

Из разности плотностей при 25° С исследуемого образца и обычной воды ΔS и из разницы в показателях преломления для белого света, Δn , атомные концентрации $\text{H}^2(x)$ и $\text{O}^{18}(y)$ могут быть вычислены по уравнениям:

$$x = 1,370\Delta s - 190,5\Delta n,$$

$$y = 7,692\Delta s + 180,9\Delta n.$$

Содержание O^{17} обычно мало и его можно не учитывать.

В случае, если вода обогащена только H^2 , его содержание можно рассчитывать по формуле

$$x = 9,579\Delta s - 1,03(\Delta s)^2.$$

или — с меньшей точностью — по более простой формуле

$$\Delta s = 0,1056x.$$

ЛИТЕРАТУРА

1. Birge, Menzel, Phys. Rev. **37**, 1669, 1931.
2. Bleakney, Phys. Rev. **41**, 32, 1932.
3. Bleakney, Gould, Phys. Rev. **44**, 225, 1933.
4. Bainbridge, Phys. Rev. **44**, 57, 1933.
5. Bainbridge, Phys. Rev. **43**, 103, 1933.
6. Barnes, J. Am. Chem. Soc. **55**, 4332, 1933.
7. Barnes, Larson, J. Am. Chem. Soc. **55**, 5059, 1933.
8. Bonhoeffer, Brown, Ztschr. phys. Chem. B. **23**, 171, 1933.
9. Cremer, Polanyi, Ztschr. phys. Chem. B. **19**, 443, 1932.
10. Eyring, Sherman, J. Chem. Phys. **1**, 345, 1933.
11. Harkins, Doede, J. Am. Chem. Soc. **55**, 4330, 1933.
12. Halford, Anderson, Bates, J. Am. Chem. Soc. **55**, 401, 1934.
13. Horiutz, Polanyi, Nature **132**, 819, 1933.
14. Johnston, Dowson, Phys. Rev. **44**, 1031, 1933.
15. Lewis, G. N., J. Am. Chem. Soc. **55**, 1297, 1933.
16. Lewis, Macdonald, J. Chem. Phys. **1**, 341, 1933.
17. Lewis, Macdonald, J. Am. Chem. Soc. **55**, 3057, 1933.
18. Lewis, Macdonald, J. Am. Chem. Soc. **55**, 4730, 1933.
19. Lewis, Olson, Maroney, J. Am. Chem. Soc. **55**, 4731, 1933.
20. Lewis, Doody, J. Am. Chem. Soc. **55**, 3504, 1933.
21. Lewis, J. Am. Chem. Soc. **55**, 3502, 1933.
22. Lewis, G. N., J. Am. Chem. Soc. **55**, 3503, 1933.
23. Lewis, Spedding, Phys. Rev. **43**, 964, 1933.
24. Lewis, Macdonald, Schutz, J. Am. Chem. Soc. **56**, 494, 1934.
25. Lewis, Schutz, J. Am. Chem. Soc. **56**, 493, 1934.
26. Lewis, Laten, J. Am. Chem. Soc. **55**, 5061, 1933.
27. Ляндеберг, Успехи физических наук **12**, 343, 1932.
28. Oliphant, Nature **132**, 675, 1933.
29. Oliphant, Kinsey, Rutherford, Proc. Roy. Soc. A. **141**, 722, 1933.
30. Pacsu, J. Am. Chem. Soc. **55**, 5056, 1933.
31. Selwood, Arost, J. Am. Chem. Soc. **55**, 4335, 1933.
32. Silverman Sanderson, Phys. Rev. **44**, 1032, 1933.
33. Taylor, H. S., Gould, Bleakney, Phys. Rev. **43**, 496, 1933.
34. Taylor, H. S., Callex, Eyring, J. Am. Chem. Soc. **55**, 4334, 1933.
35. Taylor, Eyring, Arost, J. Chem. Phys. **1**, 823, 1933.
36. Taylor, H. S., Jungers, J. Am. Chem. Soc. **55**, 5057, 1933.
37. Taylor, Swingle, Eyring, Frost, J. Chem. Phys. **1**, 751, 1933.
38. Topley, Eyring, J. Am. Chem. Soc. **55**, 5058, 1933.
39. Urey, Brickwedde, Murphy, Phys. Rev. **39**, 161, 40, 1, 1932.
40. Urey, Murphy, Brickwedde, J. Chem. Phys. **1**, 512, 1933.
41. Washburn, Urey, Proc. Nat. Acad. **18**, 496, 1932.
42. Washburn, Smith, J. Chem. Phys. **1**, 426, 1933.