

РЕФЕРАТЫ

ТЯЖЕЛЫЙ ВОДОРОД И ТЯЖЕЛАЯ ВОДА *

Присутствие H^2 в обыкновенном водороде было доказано Юреем, Брикведде и Мерфи⁴, изучавшими оптический спектр остатков от выпаривания жидкого водорода и нашедшими слабые линии в местах, вычисленных для H^2 .

Широкий дублет $H^2 d$ был разрешен и разделение линий оказалось согласным с теорией. Вычисление отношения (abundance ratio) H^1/H^2 дало 4000, что должно было бы очень хорошо объяснить вышеуказанное расхождение, но этот результат оказался не точным. Явление изотопии было также найдено в даймановой серии водорода, полученной при разряде в парах „тяжелой“ воды⁵.

Присутствие H^2 было далее показано посредством масс-спектрографа Бэйнбриджем⁶, который нашел массу атома равной $2,01351 \pm 0,00006$ по отношению к He и $2,01351 \pm 0,0018$ по отношению к O^{16} , соответствующий упаковочный эффект был $0,875\%$. Масс-спектрографические доказательства существования H^2 были также найдены Кальманом и Лаазаревым⁷. Грейс⁸ теоретически подсчитал атомный вес $H^2 = 2,0113 \pm 0,0012$.

Ядро H^2 , вначале рассматривавшееся как соединение двух протонов и одного электрона ($p_2 e$), должно, понятно, играть существенную роль в построении структуры ядер. Открытие нейтрона и позитрона (положительный электрон), дало несколько альтернативных возможностей для строения ядра H^2 , (которое было названо дейтерием или дейтоном**); например, оно может состоять из двух нейтронов, являющихся первичными незаряженными частицами массы 1 и одного позитрона. По этой схеме протон теряет свое прежнее фундаментальное значение основной частицы в строении ядра и оказывается соединением нейтрона и позитрона¹⁰.

Частичное разделение изотопов H^1 и H^2 было достигнуто Э. В. Ушберном и Юреем¹¹, которые исследовали воду из промышленных электролитических ячеек, работавших от двух до трех лет. Изучение оптического спектра водорода из этой воды показало повышение относительного содержания H^2 . Кислород из этой воды был соединен с азотом и изучался спектр окиси азота. Оказалось, что произошло понижение концентрации изотопа O^{18} приблизительно на 8% . Отношение H^1/H^2 в природном земном водороде должно зависеть от особенностей исследуемых образчиков, так как имеется некоторое различие в способе приготовления водорода. Было также найдено, что H^2 стремится поглотиться („sleap up“) в разрядной трубке¹²; таким образом оценка относительного содержания, основанная на оптическом спектре испускания, по всей вероятности, ошибочна. Было найдено¹³ заметное повышение удельного веса, точки замерзания и кипения, а также понижение показателя преломления воды, которая подвергалась продолжительному электролизу.

Льюис и Макдональд начали с 20 л воды, взятой из старой электролитической ячейки и бывшей полунормальной по щелочи, и производили электролиз между никелевыми электродами током в 250 А, пока объем не был уменьшен на 90%. Девять десятых полученного количества нейтрализовались

По Nature, Octobre 7, 1933, пер. М. Волькенштейна. Изложение первых работ (6 и.о.толе водорода H^2 с.л. Г. С. Ландсберг, Успехи физических наук; т. XII, вып. 2—3, с.р. 343.

** Согласно этой терминологии, принятой в настоящее время в американской литературе, изотоп H^2 носит название дейтерия. (Прим. перев.).

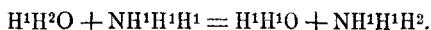
углекислотой и перегонялись, отогнанная вода смешивалась с оставшейся $\frac{1}{10}$ щелочного раствора. Затем процесс повторялся, пока объем не был доведен до половины кубического сантиметра, причем электролиз проводился при температуре ниже 35° и преимущественно около 0° , для того чтобы уменьшить потери на испарение и ток снижался с уменьшением объема жидкости. Разность в катодной поляризации между H^1 и H^2 доводилась до 0,04 V. Накопление тяжелого изотопа кислорода O^{18} не имело места. В конечном результате была получена вода с удельным весом 1,073 и содержащая 65,7% H^2 . Потери H^1 и H^2 относились, как пять к одному, и дальнейшее уменьшение объема до $\frac{1}{4}$ конечного объема при электролизе должно, как предполагается, дать воду, содержащую 99 $\frac{9}{10}$ своего водорода в виде H^2 . Оценка концентрации H^2 в обыкновенной воде в 1:6500, данная в этой статье, слишком высока.

Невелл и Фиклей¹⁴ измерили удельный вес воды из ванн, употреблявшихся для хромирования и работавших в течение трех лет; пробы из девяти ванн имеют удельные веса, меняющиеся от 1,00002 до 1,00064.

При перегонке воды через дестилляционную колонну может быть достигнуто значительное разделение изотопов водорода и кислорода, в особенности, если перегонка производится под пониженным давлением¹⁵. Колонна, высотой в 6 м употреблялась двойным образом: а) обыкновенная смесь изотопов получалась при основании перегонного аппарата; когда стационарное состояние достигалось по истечению двух дней, плотность воды наверху колонны уменьшалась на 60 миллионов; б) обыкновенная смесь изотопов получалась наверху колонны и образчики брались ежедневно с ее основания — плотность возрастала на 70—80 миллионов, по сравнению с обыкновенной водой. Хотя давление пара тяжелой воды заметно ниже, чем обыкновенной, при разделении, посредством перегонки, эта разница является в достаточной мере кажущейся, так как молекулы воды все время обмениваются атомами H^1 и H^2 , и соответствующее вычисление показывает, что не само давление паров, а квадратный корень из него пропорционален атомной концентрации.

Перегонка под пониженным давлением должна быть более эффективной. Вода со дна большого перегонного аппарата, работавшего в течение двух месяцев, показала постоянное повышение своей плотности¹⁶.

Метод разделения водорода и кислорода в данной пробе воды и определение того, какая часть повышения плотности происходит за счет H^2 и какая за счет O^{18} , которым пользовались Г. Н. Льюис и Макдональд¹⁷, состоит в пропускании пара над нагретым железом. Но это затруднительно и Льюис¹⁸ указал метод, сводящийся к обмену изотопов в водном растворе, по реакции аммиака с водой:



Аммиак в воде должен образовывать гидрат окиси аммония NH_4OH и вновь дегидратироваться — обе реакции протекают с большой скоростью и, так как четвертый водород в точности подобен остальным, — каждый водород имеет одинаковые шансы отделяться при дегидратации. Быстрый обмен местами таких изотопов водорода дает приблизительно случайное распределение между NH_2 и H_2O . Один моль воды при 0° абсорбирует около одного моля NH_3 и так как аммиак содержит три водородных атома, больше чем половина H^2 улетучится при откачивании аммиака. Проба из перегонного аппарата с плотностью, превышающей плотность обыкновенной воды на 0,000182, насыщалась аммиаком при 0° и затем аммиак откачивался при комнатной температуре. После шестикратного повторения процесса вода имела избыточную плотность в 0,000285, так что повышение плотности по крайней мере в 0,000098 происходило за счет H^2 . Другой опыт состоял в употреблении сернистого газа вместо аммиака:



В этом случае первоначальная избыточная плотность понижалась до 0,000109 так что за счет O^{18} плотность повышается по крайней мере на 0,000073. В этих

незаконченных опытах объяснено превышение плотности в 0,000170, из общей величины 0,000182.

В точной работе должно быть определено содержание изотопов в аммиаке, в частности, если он получен из электролитического водорода, и должны быть приняты предосторожности против больших потерь воды при испарении.

Интересно отметить, что по сообщению Гольбо¹⁹ электролитический водород более активен в синтезе аммиака, чем другой, столь же чистый водород, полученный восстановлением паров воды железом: скорость реакции с электролитическим водородом была больше на 30—40%.

Возможный способ выделения H^2 из электролитического водорода предложен опытами Блеенея, Гульда и Тейлора²⁰, которые сообщают, что происходит обогащение H^1H^2 , когда газ постепенно удаляется с угля, на котором он был адсорбирован, в согласии с некоторыми теоретическими результатами Эйринга.

Практически чистая „тяжелая вода“ H_2^2O была получена Льюисом и Макдональдом, причем их исследование ее физических свойств производилось с 0,12 см³ жидкости, в которой содержание изотопа H^1 было, по всей вероятности, не более чем 0,01%. Точка замерзания была определена в +3,8° и точка кипения 101,42°. Была установлена кривая давления пара и получены следующие значения для отношения p_2/p_1 , где p_1 давление пара обыкновенной воды и p_2 — тяжелой воды.

t°C	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110
p_2/p_1	0,87	0,88	0,89	0,90	0,913	0,923	0,933	0,942	0,949	0,956

Обычный расчет показывает, что скрытая теплота парообразования больше чем у обыкновенной воды на 259 ± 3 или 4 г-кал/моль. Плотность при 25° была определена в 1,1056 и температура наибольшей плотности 11,6°. Значения отношения $\frac{\text{объем}}{\text{объем при } 4^\circ}$ были получены следующие:

t°C	5	10	15	20	25	30	35	40
$V \frac{t}{4}$	0,99987	0,99948	0,99958	1,00016	1,0011	1,00243	1,00415	1,0065

Воду принято считать жидкостью в различных отношениях аномальной тяжелой вода (H_2^2O) является, повидимому, еще более аномальной, но разница между той и другой водой уменьшается с повышением температуры.

Недавно сообщались результаты различных исследований H^2 и H_2^2O . Спин ядра H^2 равен, вероятно, $\frac{1}{2}$ или удвоенному спину ядра H^1 . Исследовались^{22, 23} спектры испускания водорода с 25% H^1H^1 , 50% H^1H^2 и 25% H^2H^2 и электронный полосатый спектр нейтрального гидроксиды OH^2 .

Подвижность ионов в H_2^2O изучалась²⁴ посредством определения электропроводностей хлоридов водорода и калия в обыкновенной воде и в почти чистой H_2^2O . Пользовались специальной ячейкой (pipette cell), содержащей 0,25 см³ жидкости, с электродами из платиновой проволоки. Концентрация H_2^2O в электролитической жидкости определялась из плотности, и сопоставлялись экстраполировались от 97% H_2^2O к 100%. Были получены отношения удельных электропроводностей в обыкновенной воде и в H_2^2O . Найдены результаты для пяти различных температур от 5° до 18°. Предполагается, что отношение удельной электропроводности к удельной электропроводности при бесконечном разведении одинаково в обоих электролитах и что отношение подвижностей ионов K^+ и Cl^- одинаково в обоих растворителях. Тогда вы-

* В последнее время в литературе появились указания на возможность обмена атомами водорода между молекулами тяжелого водорода и обыкновенной воды. Эта реакция должна представлять большой теоретический интерес, так как она, видимо, протекает без энергии активации. Также указывается на реакции обмена между атомами тяжелого водорода и водорода в сахарине (K. F. Bonhoeffe and G. W. Broun, Zs. Phys. Chem. В 23, 171, 1933).

(Прим. перев.)

числение подвижностей при 18° для H^{2+} , K^+ и Cl^- в чистом H_2O дает 213,7, 54,5 и 55,3, если соответствующие подвижности H^{1+} , K^+ и Cl^- равны 315,2, 64,2 и 65,2. Оказывается, что подвижности ионов в тяжелой воде заметно ниже, чем в обыкновенной. Значения отношений электропроводностей определены с точностью до 0,50%.

Льюис, еще до того как ему удалось концентрировать H_2 , предсказывал, что вода $\text{H}^2\text{H}^2\text{O}$ не будет поддерживать жизни и должна быть смертельной для высших организмов. Затем он экспериментально показал²⁵, что семена табака (*Nicotina tabacum* или *purpurea*) реагируют на испытание, так как это было предсказано. Двенадцать зерен были помещены попарно в шесть одинаковых стеклянных трубок и в каждую из трех трубок добавлялось 0,02 см³ обыкновенной дистиллированной воды, в каждую из трех остальных трубок 0,02 см³ чистой H_2O . Все шесть трубок были герметически запаяны и помещены в термостат при 25° . Три пары зерен в обыкновенной воде начали прорастать через два дня и по истечении двух недель дали хорошо развившиеся ростки. Семена в H_2O макроскопически не показывали никакого развития; они были помещены затем в обыкновенную воду, но результат этого еще не сообщался. Шесть вполне сходных трубок, каждая из которых содержала по два зерна, были наполнены либо обыкновенной дистиллированной водой, либо водой, в которой половина водорода была H^2 . В конце четырех дней все шесть зерен в обыкновенной воде дали хорошо развившиеся ростки, в то время как степень прорастания зерен в более тяжелой воде была примерно та же, что в обыкновенной воде за два дня.

Токсический эффект обыкновенной дистиллированной воды хорошо известен²⁶. Странное влияние термической обработки воды на ее способность стимулировать развитие клеток, указанное Ллойдом и Бернсом²⁶, приписывается различному содержанию полимеризованных молекул воды в только что конденсированном паре и только что расплавленном льде. Лед²⁷ рассматривался как $(\text{H}_2\text{O})_n$, может быть, $(\text{H}_2\text{O})_3$, жидкая вода как большей частью $(\text{H}_2\text{O})_2$ в некотором количестве $(\text{H}_2\text{O})_3$ и H_2O и сухой пар как H_2O . Было подсчитано, что при 20° в жидкой воде содержится 31,1% жидкого льда и что только что расплавленный лед должен был содержать много больше $(\text{H}_2\text{O})_3$, чем только что конденсированный пар, если изменения полимеризации не очень быстры. В только что расплавленном льде, богатом тригидролем, клетки *Spirogyra* развивались нормально, в то время как только что конденсированный пар, богатый дигидролем и моногидролем, убивал клетки. Бернс и Ян²⁸ сообщили, что *Englepa* развивается много скорее в воде из только что расплавленного льда, чем в конденсированном паре.

Однако данные, относящиеся к влиянию термической обработки на физические свойства воды, противоречивы. Уиллс и Бекер²² говорят, что диамантная восприимчивость изменяется при такой обработке, в то время как Мензис³⁰ не находит при этом изменения давления пара и ла-Мер и Миллер³¹ не находят изменений показателя преломления. Вышеуказанные предположения о строении жидкой воды постулируют тетраэдрическое расположение молекул воды (пять молекул H_2O в одной группе) во льде, а жидкую воду³² полагают из двух других форм.

До 1894 г. химики и не подозревали, что атмосфера содержит какие-либо составные части, кроме тех, которые признавал Лавуазье в предшествующем столетии. Потребовался промежуток времени в полтора столетия для установления того факта, что вода, которая подобно воздуху является одним из наиболее обычных веществ, применяемых в химии, содержит больше двух „элементов“ водорода и кислорода, каждый из которых, как теперь известно, состоит из смеси по меньшей мере двух сортов атомов. Очень вероятно, что химические свойства тяжелого изотопа водорода отличаются от свойств обыкновенного водорода. Создание новой органической химии, в которой каждое соединение, содержащее углерод (который также состоит по крайней мере из двух изотопов C^{12} и C^{13}) и водород, удваивается благодаря синтезу „тяжелого“ партнера — кажущееся пока простым миражем — через некоторое время станет, без сомнения, совершившимся фактом. Использование тяжелой воды в медицине ожидает еще исследований.

ЛИТЕРАТУРА

1. Mecke a. Childs, Phys. Rev. **36**, 330, 1930; Cp. Naudé, Zs. f. Phys. **98**, 362, 1931.
2. Birge a. Menzel, Phys. Rev. **37**, 1669, 1931.
3. Bleakney, Phys. Rev. **41**, 32, 1932.
4. Urey, Brickwedde a. Murphy, Phys. Rev. **41**, 32, 1932.
5. Ballardlow a. White, Phys. Rev. **43**, 941, 1933.
6. Bainbridge, Phys. Rev. **41**, 115, 1932.
7. Kallmann u. Lazarew, Naturwiss. **20**, 206, 472, 1932; возможность H^2 . Ср. также Conrad, Zs. f. Phys. **75**, 504, 1932, нейтральные частицы H^2 в каналовых лучах; Lewis a. Spedding, Phys. Rev. **43**, 946, 1933 не находят спектроскопических доказательств существования H^2 в количестве 1 на 10^6 в почти совсем чистом H_2 ; дана относительная тонкая структура H^1 и H^2 .
8. Grace, Journ. Am. Chem. Soc. **54**, 2562, 1932.
9. Harkins, *ibid*, 1254.
10. Seel, Nature **132**, 174, 1933.
11. E. W. Washburn a. Urey, Proc. Nat. Acad. Sci. **18**, 496, 1932.
12. G. N. Lewis a. Spedding, Phys. Rev. **43**, 964, 1933.
13. Washburn, Smith a. Fransden, Journ. Chem. Phys. **1**, 288, 1933; G. N. Lewis a. McDonald, *ibid* 341.
14. Newell a. Ficklen, Journ. Am. Chem. Soc. **55**, 2167, 1933.
15. G. N. Lewis a. Cornish, Journ. Am. Chem. Soc. **55**, 2616, 1933.
16. G. N. Lewis, *ibid*, **55**, 3502; 1933.
17. G. N. Lewis a. McDonald, Journ. Chem. Phys. **1**, 341, 1933.
18. G. N. Lewis, Journ. Am. Chem. Soc. **55**, 3502, 1933.
19. Pincass, „Die industrielle Herstellung von Wasserstoff“, 53, 1933
20. Bleakney, Gould a. Taylor, Phys. Rev. **43**, 497, 1933.
21. G. N. Lewis a. McDonald, Journ. Am. Chem. Soc. **55**, 1933, Nature. **132**, 248, 1933.
22. Lewis a. Ashley, Phys. Rev. **43**, 837, 1933; Ashley, *ibid*. 770.
23. Chamberlain a. Cutter, Phys. Rev. **43**, 772, 1933.
24. Lewis a. Doody, Journ. Am. Chem. Soc. **55**, 3504, 1933.
25. Lloyd a. Barnes, Proc. Nat. Acad. Sci. **18**, 426, 1932; Nature **129**, 891, 1933.
27. Barnes, Proc. Roy. Soc. A. **125**, 670, 1929.
28. Barnes a. Jahu, Proc. Nat. Acad. Sci. **19**, 638, 1933.
29. Wills a. Bocker, Phys. Rev. **42**, 687, 1932.
30. Menzies, Proc. Nat. Acad. Sci. **18**, 567, 1932.
31. La Mer a. Miller, Phys. Rev. **43**, 207, 1933.
32. Fowler a. Bernal, Journ. Chem. Phys. Aug. 1933; Trans. Farad. Soc. **29**, 1049, 1933.