ТЯЖЕЛЫЙ ИЗОТОП ВОДОРОДА *

Л. Фаркаш, Кембридж

Открытие тяжелого изотопа водорода Юреем, Брикведе и Мерфи [151—154] весной 1932 г. и получение чистой тяжелой воды Г. Н. Льюисом и Макдональдом [97, 108] в феврале 1933 г. вызвали необычайную активность в физике, химии и биологии. **

В настоящем обзоре сообщается об успехах, достигнутых в этих областях естественных наук в связи с открытием тяжелого изотопа водорода. Мы увидим, что не только изучение свойств тяжелого водородного изотопа представляет интерес, но что и его применения в качестве вспомогательного средства также весьма ценны для исследования.

Оглавление. § 1. Свойства тяжелого водородного ядра и его ядерные реакции. § 2. Спектроскопические исследования. § 3. Термодинамика соединений тяжелого водорода. § 4. Орто- и парамодификации молекулы. § 5. Упругость паров D_2. § 6. Электролитическое получение тяжелой воды. § 7. Свойства тяжелой воды. § 8. Методы определения концентрации D в смеси обоих изотопов. § 9. Распределение тяжелого изотопа водорода в природе. § 10. Причины различных скоростей реакции у соединений, содержащих H и D. § 11. Обменные реакции в гомогенном газовом пространстве. § 12. Обменные реакции в гомогенном растворе. § 13. Каталитические обменные реакции. § 14 Некоторые газовые реакции H_2, HD и D_2 и их скорости. § 15. Получение обоих водородных изотопов из водных растворов. § 16. Сравнение каталитических реакций обоих водородных изотопов. § 17. Реакции в растворах, скорость ферментативных процессов. § 18. Биологические опыты с тяжелой водой.

§ 1. Свойства тяжелого водородного ядра и его ядерные реакции

Масса ядра тяжелого водорода (в дальнейшем мы будем обозначать легкий изотоп через H, тяжелый (H^2) через D) была измерена с чрезвычайной точностью К. Т. Бэйнбриджем [3—5] при помощи масс-спектрографа. В табл. 1 приводятся численные значения масс, причем O^{16} положено 16,00000; ошибка наблюдения не указывается, она не больше (у жирно напечатанных чисел), чем 1 : 20000.

Энергия образования (дефект массы) ядра D из протона и нейтрона *** согласно формуле

$$\begin{array}{ccccc} {}_1H^1 & + {}_0n^1 & \rightarrow {}_1D^2 & + & \Delta E \\ 1{,}007775 & + 1{,}0080 & = 2{,}01363 & + & 0{,}00212 \end{array} \qquad (1)$$

* Naturwiss. 22, 613, 637, 653, 1934.

** История открытия тяжелого изотопа водорода недавно изложена Фрериксом в Naturwiss. 22, 113, 1934.

*** Расщепление ядра D γ-лучами согласно реакции ${}_1D^2 + h\nu \rightarrow {}_1H^1 + {}_0n^1$ доказано Дж. Чадвиком и М. Гольдгабером и дает для нейтрона указанную в табл. 1 массу с точностью ± 0,0005. Обратная реакция наблюдалась Ли[96]. Он нашел, при бомбардировании парафина или жидкого водорода нейтронами из Be, частицы, излучаемые в направлении падающих нейтронов и жесткое γ-излучение с энергией ожидаемой величины.

сравнительно невелика * (2 млн. V), и поэтому можно было предполагать, что ядро D легко расщепляется. Поэтому Резерфордом и Кемптоном [137] были сделаны попытки расщепить тяжелый водород бомбардировкой α-частицами или протонами. Оказалось, что ни α-частицы полония ни протоны до 300 000 V не дают реакции с ядром D.

Возможный самопроизвольный распад ядра D исследовался Р. Ладенбургом [94], который пытался обнаружить слабую радиоактивность тяжелой воды. Так как никакой заметной радиоактивности не оказалось, то из этих измерений следует, что средняя продолжительность жизни ядра D больше, чем 10^{15} лет.

ТАБЛИЦА 1

Обозначение	Вес	Обозначение	Вес
e	0,00055	$_2He^3$	3,0165
Нейтрон .	1,0080	$_2He^4$	4,00216
Протон .	1,007225	$_8O^{16}$	16,00000
$_1H^1$ . .	1,007775	H^2	2,01555
$_1D^+$ . . .	2,01308	DH	3,02146
$_1D^2$	2,01363	D^2	4,02723
$_1H^3$	3,0151		

Недавно Олифант, Гартек и лорд Резерфорд [122, 123] исследовали реакцию ядер D с D, бомбардируя тяжелый хлорид аммония (ND_4Cl) и сульфат аммония (ND_4SO_4) лучами D^+ со скоростью 2 000—100 000 V. В этом случае ядро D оказалось легко расщепимым, причем происходят две ядерные реакции: **

$$_1D^2 + {}_1D^2 \longrightarrow ({}_2He^4) \longrightarrow {}_1H^1 + {}_1H^3 \qquad (2)$$

$$_1D^2 + {}_1D^2 \longrightarrow ({}_2He^4) \longrightarrow {}_2He^3 + {}_0n^1 \qquad (3)$$

В первом случае возникают протоны с длиною пробега 14,3 *см* ($3 \cdot 10^6$ V) и водородный изотоп II с длиною пробега 1,6 *см*. Масса этого нового водородного изотопа может быть вычислена из закона сохранения энергии и импульса при ударе; полученное значение приведено в *табл.* 1.

Реакция, ведущая к новому изотопу водорода, происходит весьма

* Небольшой дефект массы ядра D (по сравнению с дефектом массы ядра He) можно понять на основании теории Вигнера [164,47]. В ядре D потенциальная энергия нейтрона и протона почти компенсируется их кинетической энергией. В ядре же He против четырех потенциальных энергий двух нейтронов и двух протонов имеются только кинетические энергии этих частиц, в результате чего остается значительная энергия связи.

** Существование этих реакций было доказано и прямыми снимками при помощи камеры Вильсона [41].

часто: при энергии лучей D в 100 000 e-V по крайней мере 10^{-6}-я часть падающих на ND_4Cl ядер D превращается согласно (2) и (3).

Изотоп водорода с массой 3 встречается в природе лишь в весьма незначительных концентрациях; согласно Блэкнею, Лозайеру и Смиту[115] верхняя граница его концентрации по отношению к обыкновенному водороду $1:10^9$. В чистой же тяжелой воде H^3 встречается в отношении 1 : 200 000, и Гернуеллю, Смиту, ван-Вургису и Куперу[77] удалось посредством ядерной реакции (2) получить некоторое количество водорода с содержанием H^3 1:5 000. Для этого чистый D_2 бомбардировался каналовыми D-лучами с энергией 70 000 e-V, причем обогащение H^3 с $1:2\cdot10^5$ до $1:5\cdot10^3$ происходило после непродолжительной работы каналовой трубки. С энергетической точки зрения H^3 устойчивее D, и не исключена возможность получения H^3 благодаря указанной ядерной реакции в больших количествах.

Ядерная реакция (3) дает также новый изотоп He с массой 3,0163, причем вторым продуктом реакции является нейтрон с энергией около $2\cdot10^6$ V. Эта реакция протекает с выходом, аналогичным выходу H^3 в реакции (2), и излучение нейтронов, которое при этом получается, является в настоящее время наиболее мощным источником нейтронов, который имеется в нашем распоряжении. Вследствие легкости реакции D с D она является источником ошибок при опытах с расщеплением тяжелых ядер. Наблюдающиеся при бомбардировании тяжелых металлов продукты распада могут происходить от реакции D с D, так как изотопа водорода в небольших концентрациях (в водяных пленках и т. д.) вряд ли можно избежать.

Коккрофт и Уолтон[34] исследовали ряд ядерных реакций тяжелого водорода с легкими ядрами, так например:

$$
\begin{aligned}
&{}_3Li^6 + {}_1D^2 \longrightarrow {}_3Li^7 + {}_1H^1\\
&{}_3Li^6 + {}_1D^2 \longrightarrow 2\,{}_2He^4\\
&{}_6C^{12} + {}_1D^2 \longrightarrow {}_6C^{13} + {}_1H^1\\
&{}_5B^{10} + {}_1D^2 \longrightarrow {}_5B^{11} + {}_1H^1 + h\nu\\
&{}_5B^{10} + {}_1D^2 \longrightarrow 3\,{}_2He^4\\
&{}_8O^{16} + {}_1D^2 \longrightarrow {}_8O^{17} + {}_1H^1
\end{aligned}
$$

Таким образом оказывается, что D вступает в реакции с большинством ядер, и сравнение с соответствующими реакциями протона приводит к важным заключениями относительно строения ядра и тепловых эффектов ядерных реакций. *

Дальнейшими существенными моментами, характеризующими ядро D, являются: спин ядра, его статистика и его магнитный момент. Для протона справедлива статистика Ферми, как это можно показать из чередования интенсивностей в молекулярных спектрах и из

* См. также работы о ядерных реакциях[2, 36, 37, 42, 46, 138].

равновесия между пара- и ортоводородом; механический момент его $\frac{1}{2}\frac{h}{2\pi}$. Исследование спектра D_2 (см. ниже), произведенное Эшлеем и Льюисом[101], и исследование равновесия между орто- и параводородом D_2 А. Фаркаша, Л. Фаркаша и П. Гартека[57] обнаружили статистику Бозе и механический момент $1\frac{h}{2\pi}$. *

Повидимому, с определением статистики ядра D найдено правило, регулирующее статистику ядер: при нечетном атомном весе справедлива статистика Ферми, при четном — статистика Бозе, независимо от того, четным или нечетным является порядковый номер ядра.

Магнитный момент протона был определен Штерном, Фришем и Эстерманом ** при помощи отклонения молекулярного луча H_2 в неоднородном поле. Момент ядра получился, сверх ожидания, равным 2,5-ядерным магнетонам ($2{,}5 \cdot 0{,}5 \cdot 10^{-23}$ CGS-единиц). А. Фаркаш, Л. Фаркаш и П. Гартек[57] попытались определить магнитный момент ядра по отношению к моменту протона D другим способом. Они сравнивали скорость орто-D_2-превращения при катализаторе O в обыкновенный D с соответствующей реакцией при H_2-превращении (см. § 4) и вывели отсюда отношение $\frac{\text{магнитный момент протона}}{\text{магнитный момент D}} = 5{,}5$, т. е. для μ_D около 0,5 ядерных магнетонов.

Такого же порядка величину для μ_D получили недавно Штерн и Эстерман методом молекулярного луча, а именно 0,7 ядерных магнетонов. *** Таким образом оба метода дают в достаточном согласии друг с другом, что магнитный момент ядра D очень мал, в противоположность моменту протона, который очень велик. Момент ядра D имеет большое значение для систематики магнитных моментов сложных ядер, тем более, что у других ядер с числом протонов, равным числу нейтронов, определение магнитных моментов пока невозможно. ****

§ 2. Спектроскопические исследования

Смещение бальмеровых линий тяжелого атома водорода относительно линий легкого изотопа послужило первым доказательством существования нового изотопа водорода (см. Юрей, Брикведе и Мерфи [153]).

---

* См. также[12] и Клузиус и Бартоломе[35].

** Estermann, Nature **132**, 169, 1933; Z. Physik **85**, 1933.

*** Раби, Келлог и Захариас [129, 190] получили для μ_P 3,1 + 0,2, для μ_D 0,75±0,1.

**** У этих ядер, например у N^{14}, не наблюдалась до сих пор сверхтонкая структура, откуда можно заключить, что магнитный момент ядра по крайней мере очень мал.

Различие в длинах волн происходит из-за различного движения ядра в атомах H и D, вследствие чего постоянная Ридберга R несколько изменяется:

$$\nu_H = R_H\left(\frac{1}{n_1^2}-\frac{1}{n_2^2}\right); \quad R_H = \frac{2\pi^2 m_e e^4}{h^3\left(1+\frac{m_e}{M_H}\right)}$$

$$\nu_D = R_D\left(\frac{1}{n_1^2}-\frac{1}{n_2^2}\right); \quad R_D = \frac{2\pi^2 m_e^4}{h^3\left(1+\frac{m_e}{M_D}\right)}$$

причем $R_H = 109\,677{,}76$ *см*$^{-1}$ и $R_D = 109\,707{,}56$ *см*$^{-1}$. *

Длины волн бальмеровых линий у D короче, чем у легкого водорода: измеренная разница в длинах волн находится в очень хорошем согласии с теорией. **

$$D_\alpha - H_\alpha\ 2{,}79\ \text{Å};\ D_\beta - H_\beta\ 1{,}33\ \text{Å};\ D_\gamma - H_\gamma\ 1{,}19\ \text{Å}.$$

Были исследованы также молекулярные спектры большого количества соединений, содержащих D; например полосатые спектры молекул D_2[44,91], HD[1,15,43], OD[33,92], AlD[83,84], инфракрасные спектры DCl[76], C_2D_2[131,170], ND_3[26], инфракрасные и рамановские спектры HOD и D_2O[10,31,166,167].

Наблюдаемые различия относительно спектров соответствующих легких водородных соединений, поскольку они касаются „изотопного" эффекта ротационных термов и колебательных уровней, могут быть хорошо объяснены теоретическими формулами. ***

Для постоянных ротационных термов

$$\left(B = \frac{h}{8\pi^2 c\mu r^2}\right)$$

имеет место соотношение

$$\frac{B_e}{B_e^{(i)}} = \rho^2, \tag{1}$$

где $B_e^{(i)}$ относится к тяжелому изотопу, и

$$\rho^2 = \frac{\mu}{\mu^{(i)}} = \frac{M_H \cdot M_X}{M_H + M_X} : \frac{M_D \cdot M_X}{M_D + M_X} \tag{2}$$

— отношение приведенных масс молекул HX и DX.

Отношение для основных частот:

$$\frac{\omega_e}{\omega_e^{(i)}} = \rho; \tag{3}$$

---

* Таким образом ионизационный потенциал для D на 84,5 *кал* больше, чем для H.

** Тонкая структура линий тяжелого водорода также находится в согласии с теорией [141,165].

*** См. также[171].

ρ для водорода равно 0,7—0,8 (для других молекул ρ равно от 0,95 до 0,99), так что для тяжелых водородных соединений изотопное смещение достигает весьма значительной величины. В табл. 2 приведены некоторые молекулярные постоянные для H_2, HD и D_2. В последнем ряду приведена „нулевая" энергия:

$$\varepsilon^{(0)} = hc\left(\frac{1}{2}\tilde{\omega}_e - \frac{1}{4}\tilde{\omega}_e x\right). \tag{4}$$

Она играет, как мы увидим, решающую роль в вопросах равновесия, в которых участвует тяжелый и легкий водород, затем в вопросе скорости реакции обоих изотопов.

ТАБЛИЦА 2 *

	H_2	HD	D_2
$\tilde{\omega}_e$	4 403 *см*$^{-1}$	3 813,75 *см*$^{-1}$	3 114,95 *см*$^{-1}$ **
$\tilde{\omega}_e x$	120,5	90,4	60,3
B_e	60,871	45,670	30,466 ***
α	3,124	2,0302	1,106
ε^0	6 175,5 *кал.*	5 3589 *кал.*	4 886,6 *кал.*****

В полосах молекулы D_2, лежащих в видимой области, наблюдалось чередование интенсивностей. Из нее Эшлей и Льюис[101] и Мерфи и Джонстон[120] заключили, что спин $i_D = 1$. Так как у молекулы D_2 те ротационные линии сильны, которые у H_2 слабы, в ядре D_2 имеет место статистика Бозе.

Кроме колебательных и вращательных частот молекулы, которые согласно (1) и (3) сильно зависят от массы, при переходе от легких к тяжелым соединениям водорода изменяется и частота „чистого" электронного прыжка. Но это изменение не превышает 0,1%.

§ 3. Термодинамика соединений тяжелого водорода

Возможность вычисления молекулярных постоянных соединений тяжелого водорода по формулам „изотопного" смещения позволяет теоретически подойти к вопросу о равновесиях, в которых участвуют тяжелый и легкий водороды.

---

* Более точные постоянные (с учетом и верхних ротационных и колебательных состояний) см. в работах [31, 15, 43, 105].

** $\omega_v = \omega_e(v + \frac{1}{2}) - \omega_e x (v + \frac{1}{2})^2$.

*** $B_v \approx B_c - \alpha(v + \frac{1}{2})$.

**** Вследствие этой разницы нулевых энергий место схождения лаймановых полос у HD и D должно иметь примерно на 285 *см*$^{-1}$ и 560 *см*$^{-1}$ большую частоту, чем у H_2. Теплота диссоциации у HD и D_2 также больше чем H_2-молекулы

$$D_2 = 102\,800 \pm 1\,000 \text{ кал}, \quad D_{HD} = 103\,617 \pm 1\,000 \text{ кал},$$
$$D_{D_2} = 104\,589 \pm 1\,000 \text{ кал}.$$

В качестве примера рассмотрим равновесие между молекулами H_2, HD и D_2, которые могут образовать атомы H и D. Постоянная равновесия (см. Юрей и Риттенберг[155])

$$K = \frac{[HD]^2}{[H_2]\,[D_2]}$$

реакции

$$H_2 + D_2 \rightleftarrows 2\,HD \qquad (1)$$

равна (поскольку колебания не возбуждены):

$$\lg K_1 = -\frac{\Delta E_0^0}{2{,}3\,RT} + \frac{3}{2}\lg\frac{M^2_{HD}}{M_{H_2}\,M_{D_2}} + \lg\frac{Z^2_{HD}}{Z_{H_2}\,Z_{D_2}}. \qquad (2)$$

Первый член суммы правой части учитывает разность нулевых энергий, участвующих в реакции молекул, и ΔE_0^0 равно

$$\Delta E_0^0 = 2\,\varepsilon^0_{HD} - \varepsilon_{H_2} - \varepsilon^0_{D_2} = 155 \text{ кал.}$$

Второй член происходит от „переносной" суммы состояния * и равен $\frac{3}{2}\lg\frac{9}{8}$. Третий член зависит от „ротационной" суммы состояния и в температурном интервале между 200 и 700°K равен $\lg 4\cdot\frac{8}{9}$, причем $\lg\frac{8}{9}$ определяется отношением моментов инерции $\frac{J^2_{HD}}{J_{H_2}\,J_{D_2}} = \frac{8}{9}$, а $\lg 4$ входит потому, что при реакции (1) две молекулы с равными ядрами переходят в две асимметричные HD-молекулы. При температурах ниже 200° K, при неполно возбужденных вращательных степенях свободы, следует отдельно вычислять вращательные суммы состояния

$$Z = \sum_j g\,(2j+1)\,e^{\frac{-Ej}{kT}} \qquad (3)$$

для трех молекул при каждой температуре. При этом следует учесть, что у H_2 $\left(i_H = \frac{1}{2}\right)$

для четных вращательных термов (парасостояния) статистический вес ядра

$$g_p = i\,(2i+1) = 1,$$

у нечетных термов (ортосостояния)

$$g_0 = (i+1)(2i+1) = 3,$$

тогда как у D_2 $(i_D = 1)$ четные $g_0 = 6$,

* См., например, обзорную статью Г. Цейзе, Спектральная физика и термодинамика, Z. Elektrochemie **39**, 758, 895, 1933.

*

нечетные $g_p = 3$ и у HD все вращательные состояния имеют статистический вес ядра: *

$$g_{HD} = (2i + 1)(2i_D + 1) = 6.$$

Табл. 3 содержит постоянную равновесия K_1 реакции (1) при разных температурах.

Равновесие (1) было экспериментально исследовано А. Фаркашем и Л. Фаркашем [35, 36], затем точнее Юреем, Риттенбергом и Бликнеем[134], путем измерения отношения $H_2 : HD : D_2$ при различных температурах при помощи теплопроводности газа и масс-спектроскопически. При этом было обнаружено полное согласие с теорией, в частности выявлена „относительная" независимость K_1 от температуры.

ТАБЛИЦА 3

T^0	K_1
20,4	0,152
50,0	1,345
100,0	1,265
200,0	2,903
298,0	3,269
400,0	3,429
575,0	3,710
700,0	3,800

Так же, как равновесие (1), могут быть вычислены теоретически и другие простые равновесия, в которых принимают участие легкий и тяжелый водород. При равновесиях

$$H_2 + DCl \rightleftarrows HD + HCl$$
$$H_2 + DJ \rightleftarrows HD + HJ$$

получается при 20° C

$$K_4 \frac{[HD]\cdot[HCl]}{[H_2]\cdot[DCl]} = 1{,}28$$

и $K_5 = 1{,}98$. ** В более сложных реакциях вычисление постоянной равновесия уже не так просто, но известно, что в очень многих случаях двойного обменного замещения типа

$$A_{легк} + B_{тяж} \rightleftarrows A_{тяж} + B_{легк} \qquad (6)$$

имеются значительные отклонения равновесной постоянной от 1, в противоположность аналогичным замещениям у других изотопов, у которых постоянные равновесия практически всегда равны 1.

Наиболее важным и экспериментально до сих пор лучше всего исследованным случаем является равновесие:

$$[H_2O]_{жидк} + HD \rightleftarrows [HOD]_{жидк} + H_2, \qquad (7)$$

---

* При высокой температуре, где $\sum (2j+1)\, e^{-Ej/kT} = \sum (2j+1) e^{-Ej/kT}$

выражение $$\frac{g^2_{HD}}{\frac{g_{pH_2} + g_{0H_2}}{2} \cdot \frac{g_{pD_2} + g_{0D_2}}{2}}$$

дает множитель 4, который был выведен до введения ядерных весов из соображений симметрии.

** Равновесие (5) было исследовано и экспериментально, причем согласие с теорией оказалось блестящим [135].

постоянная которого была определена сначала Бонгеффером и К. Руммелем [21, 25], затем А. Фаркашем и Л. Фаркашем [58]. *

Постоянная равновесия

$$K_7 = \frac{[HOD]_{жидк} \cdot [H_2]}{[HD] \cdot [H_2O]_{жидк}}$$

равна при 20° С — 3,3 при 40° С — 3,0, при 100° С — 2,2 (приближенные значения). На основании этих значений можно из теоретических формул (в первом приближении) вывести средние разности нулевых энергий — $\varepsilon_{H_2O} - \varepsilon_{HOD}$ около 1 750 *кал.*

При теоретическом вычислении равновесия (7) следует учесть различные колебательные частоты и момент инерции воды; на основании известных данных (рамановские частоты H_2O и HDO) получается удовлетворительное согласие с экспериментальным значением. ** Тепловой эффект реакции (7) равен $+930 \pm 20$ *кал.*

Следует обратить внимание на то, что у воды при низких температурах в равновесии тяжелый изотоп по преимуществу связан с атомом О, тогда как у галоидно-водородной кислоты равновесие смещено в пользу „свободного" тяжелого водорода.

Для полного изучения равновесий, в которых участвует вода, нужно знать постоянную равновесия реакции

$$H_2O + D_2O \rightleftarrows 2\,HOD. \qquad (8)$$

В настоящее время она экспериментально еще неизвестна, но ее можно теоретически вычислить аналогично K_1.

$$K_8 = \frac{[HOD]^2}{[H_2O] \cdot [D_2O]}$$

Теплей и Эйринг [149] получили $K_8 = 3{,}26$ при 20° С и, так как разница нулевых энергий почти равна нулю, K_8, подобно K_1, весьма мало зависит от температуры. Из K_1, K_7 и K_8 могут быть вычислены все равновесные реакции между водой и водородом. Так, например,

$$H_2O + D_2 \rightleftarrows D_2O + H_2. \qquad (9)$$

$$K_9 = \frac{K_1}{K_8} K_7^2$$

Равновесием типа (6) является реакция:

$$CH_3COCH_3 + HOD \rightleftarrows CH_3COCH_2D + H_2O, \qquad (10)$$

которая была изучена Гальфордом, Андерсоном и Бэтсом [73].

Постоянная равновесия при 20°С:

$$K_{10} = \frac{[CH_3COCH_2D]\ [H_2O]}{[HC_3COCH_3]\ [HOD]} \sim 2.$$

---

* Последние получили для равновесия газа (Trans. Farad. Soc.; в печати) при 20° С — 2,65±0,07, при 100° С — 1,80±0,10.

** Из инфракрасных частот водяных паров (Бартоломе и Клузиус [10]) получается $\varepsilon_{H_2O} - \varepsilon_{HOD}$ примерно 1700 *кал.*

Изучение аналогичных равновесий, несомненно, привело бы к пониманию разных химических и биологических свойств легких и тяжелых водородных соединений. В § 10 и 15 мы еще вернемся к этому вопросу.

§ 4. Орто- и парамодификации молекулы D_2.

Так как ядро D имеет спин, молекула D_2 (как симметричная) имеет, точно так же как и молекула H_2, попеременно пара- и орто-вращательные состояния, между которыми не существует переходов при излучении или при нормальном ударе.

При высокой температуре распределение на пара- и ортосостояния (под ортосостояниями понимаются состояния с большим ядерным статистическим весом) определяется через

$$\frac{[pD_2]}{[oD_2]} = \frac{i_D}{i_D + 1} \qquad (1)$$

где i_D означает спин ядра.

При понижении температуры это отношение заметно смещается, когда kT становится меньше энергии вращательного состояния, т. е. для D_2 ниже 80° K. Разумеется, установление равновесия, так же как в случае реакции $pH_2 \rightleftarrows oH_2$, задерживается вследствие запрета перехода, однако, как показали А. Фаркаш, Л. Фаркаш и П. Гаргек[57], равновесие может быть установлено благодаря активному углю и другим катализаторам. Для обнаружения смещения равновесия применен был разработанный А. Фаркашем * метод теплопроводности.

Оказалось, что при понижающейся температуре накопляется oD_2, откуда следует, что для ядра D справедлива статистика Бозе и что температурная зависимость наблюденных смещений концентраций D_2 лучше всего согласуется со значением $i_D = 1$.

Этот результат находится в согласии с анализом спектра D_2 и подтверждается также произведенными Клузиусом и Бартоломе[35] измерениями ротационной теплоты D_2 при низких температурах. Поэтому при высоких температурах обыкновенный D_2 (nD_2) состоит из $\frac{2}{3}oD_2$ и $\frac{1}{3}pD_2$, тогда как при 20,4°C находящийся в равновесии D_2 состоит из почти чистого oD_2. Наиболее низкое состояние молекулы D_2 (отсутствие вращения) является ортосостоянием в противоположность H_2, у которого парасостояние является наиболее низким.

Ротационная удельная теплота различных видов водорода показана на рис. 1, где кривые nH_2 и nD_2, по Деннисcону, рассматриваются как смеси орто- и парамолекул. Асимметрично построенная молекула HD не имеет орто- и парасостояний.

Что касается ориентировки ядерного спина, то ортосостояние (четное вращательное состояние) у D_2 является шестикратно выро-

* Z. physik. Chem. 22, 344, 1933.

жденным, парасостояние вырождено трехкратно, тогда как все состояние HD вырождено шестикратно. Но это вырождение проявляется только при крайне низких температурах, когда ядерные магниты начинают ориентироваться друг относительно друга в кристаллическую решетку.

Кинетика взаимного превращения $oD_2 \rightleftarrows pD_2$ совершенно та же, что и при превращении $pH_2 \rightleftarrows oH_2$. Особый интерес представляют постоянные скорости таких реакций превращений, которые вызываются парамагнитными веществами (см. L. Farkas и H. Sachsse, Z. phys. Chem. **23**, 1 и 18, 1933). Из отношения постоянных скоростей, например реакции $pH_2 + O_2 \rightleftarrows oD_2 + O_2$ и реакции $pD_2 + O_2 \rightleftarrows oD_2 + O_2$, можно вычислить отношение магнитных моментов H и D. Эксперимент показывает, что катализированная через O_2 реакция $oD_2 \rightleftarrows pD_2$ при 20°C протекает в 16 раз медленнее, чем реакция $pH_2 \rightleftarrows oH_2$, и теоретически отсюда следует:

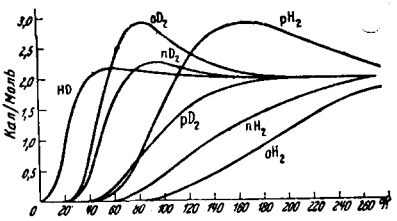

Рис. 1.

$$\frac{\mu^2_P}{\mu^2_D} = 16 \cdot \frac{J_{D_2}}{J_{H_2}} \cdot \sqrt{\frac{36}{2 \cdot 34}} \cdot 1{,}39 = 32.$$

J_{D_2} и J_{H_2} — моменты инерции D_2 и H_2, выражение под корнем учитывает различное число ударов H_2 и D_2 с O_2.* Таким образом магнитный момент D в 5,6 раз меньше, чем у протона.

§ 5. Упругость паров D_2

Упругость паров тяжелого водорода $\left(nD_2 = \frac{2}{3}\,oD + \frac{1}{3}\,pD_2\right)$ измерялась Брикведе, Скоттом, Юреем и Уолом[28], затем Льюисом и Гансоном мл.[104, 105] (табл. 4).

Большое различие в упругости пара обоих изотопов объясняется на основании теоретической формулы. В первом приближении отношение давления пара при температуре в 13,92° K определяется выражением

$$2{,}3 \lg \frac{P_{H_2}}{P_{D_2}} = -\frac{\varepsilon_{H_2} - \varepsilon_{D_2}}{RT} + \frac{\Phi_{H_2} - \Phi_{D_2}}{R} + \frac{3}{2} \lg \frac{M_{H_2}}{M_{D_2}}, \qquad (1)$$

где $\varepsilon_{H_2} - \varepsilon_{D_2}$ — разность нулевых энергий обоих конденсатов и $\Phi_{H_2} - \Phi_{D_2}$ — функции Дебая, вычисленные для характеристических

* Относительно множителя 1,39 см. [57], где, однако, на стр. 492 следует читать:

$$\frac{Z^{H_2}_{p \to 0}}{Z^{D_2}_{p \to 0}} = \frac{\mu^2_p}{\mu^2_D}.$$

температур $\theta_{H_2} = 91$ и $\theta_{D_2} = 100$ кристаллов для H_2 и D_2 при постоянном давлении. θ_{D_2} и разность нулевых энергий $\varepsilon_{H_3} - \varepsilon_{D_2}$ * берутся из экспериментально полученных кривых упругости паров H_2 и D_2; $\varepsilon_{H_2} - \varepsilon_{D_2}$ оказывается равным 93 *кал*. Теплота испарения D_2 при 0° К равна 276 *кал*, тогда как у H_2 183 *кал*.

Теплота плавления D_2 равна 53 *кал*, у H_2 28 *кал*.

Кривая упругости пара D_2 обнаруживает, таким образом, существование „нулевых" колебаний кристаллической решетки, которые имеют место наряду с колебаниями отдельных молекул в газе и в кристалле.

ТАБЛИЦА 4

Температура	Упругость пара в *мм*		Примечание
	Нормальн. H_2	Нормальн. D_2	
23,5	1740	760	Точка кипения nD_2
20,38	760	257	„ „ nH_2
18,58	429	121	„ плавления nD_2
13,92	54	5	„ „ nH_2

Упругость паров смеси $H_2 + D_2$ можно интерполировать линейно из упругости паров чистых веществ. Соединение HD ведет себя так, как $50\%\,H_2 + 50\%\,D_2$ (в пределах ошибок наблюдения). Кроме того, следует отметить, что между упругостью пара nD_2 и чистого oD_2 имеется небольшая разница, так как oD_2 при точке кипения nH_2 имеет упругость пара на 5 *мм* выше, чем nD_2.

Юрей, Мерфи и Брикведе[153] предсказали теоретически большую разницу в упругости паров H_2, HD и D_2 и использовали ее при фракционировке жидкого водорода при впервые ими произведенном обогащении тяжелого водорода. Таким образом им удалось повысить нормальное отношение H:D с 1:5000 до 1:800.

Фракционированная дестилляция не имеет в настоящее время никакого значения для практического получения D_2, однако, следует упомянуть, что Кеезом с сотрудниками[93] в весьма совершенной фракционной установке получили, исходя из обыкновенного водорода, тяжелый изотоп, концентрированный до 1,5%.

---

* Из теоретических уравнений $\varepsilon_{H_2} - \varepsilon_{D_2} = \frac{9}{8} R \left(\theta_{H_2(v)} - \theta_{D_2(v)} \right)$ и $\frac{\theta_{H_2(v)}}{\theta_{D_2(v)}} = \sqrt{\frac{M_{D_2}}{M_{H_2}}}$ получаются характеристические температуры $\theta_{H_2(v)} = 142{,}4$ и $\theta_{D_2(v)} = 100{,}7$ для дебаевских функций удельной теплоты при постоянном объеме H_2 и D_2.

§ 6. Электролитическое получение тяжелой воды

Увеличение концентрации тяжелого водорода, происходящее вследствие электролиза воды, было открыто Уошберном и Юреем [157] и затем использовано Льюисом и Макдональдом [108] для получения чистого D_2O. Эта неожиданная возможность получения чистой тяжелой воды оказалась чрезвычайно ценной для исследований с новым изотопом водорода, и пока еще электролиз является лучшим методом для изолирования тяжелого изотопа водорода. *

Экспериментально было установлено, что водород, образующийся на катоде, содержит всегда меньшие концентрации D_2, чем вода, из которой он выделяется. Если обозначить через (H) и (D) концентрации H и D в воде и через $(H)v = a_H$ и $(D)v = a_D$ общее содержание H и D в объеме v, то имеет место соотношение

$$d \ln a_H = s d \ln a_D, \tag{1}$$

если тяжелый изотоп водорода образуется в s раз медленнее, чем легкий. Интеграция уравнения (1) показывает, что концентрация тяжелого водорода в течение электролиза выражается так называемой релеевской формулой фракционированной перегонки

$$\frac{(H_0)}{(H)} \cdot \left[\frac{(D_0)}{(D)}\right]^s = \left(\frac{v_a}{v}\right)^{s-1}; \tag{2}$$

s определяется из (1) и (2):

$$\frac{[(H)/(D)]_{газ}}{[(H)/(D)]_{вода}} = s. \tag{3}$$

Это уравнение связывает изотопный состав полученного газа с составом жидкости.

Первые опыты с электролизом, произведенные Льюисом и Макдональдом, показали, что s в формуле (1) порядка 5. На рис. 2 показано возрастание концентрации тяжелой воды как функции отношения объемов $\frac{v_a}{v}$. Из него видно, что для того, чтобы из обыкновенной воды получить чистую D_2O, необходимо первоначальный объем уменьшить электролизом до 10^{-6} части. Потребление тока для одного $г$ D_2O получается отсюда равным 10^9А-сек. при напряжении в 3,6 V, т. е. 100 kWh на 1 $г$ тяжелой воды.**

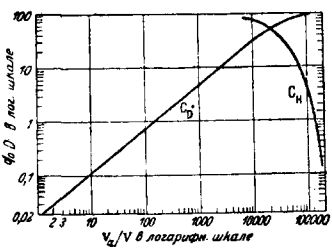

Рис. 2.

* В спектроскопически чистом состоянии D_2 было получено Г. Гертцем [80] при помощи его диффузионного метода.

** Термодинамическая работа для изолирования 1 $г$ D_2O равна лишь $\frac{RT}{18} \ln 5000 = 2 \cdot 10^{-5}$ kWh.

Льюис и Макдональд производили электролиз воды в несколько приемов в щелочном растворе с никелевыми электродами; на каждой ступени щелочной раствор, бывший сначала примерно 0,5-*n*, доводился до 0,1-*n*, затем нейтрализовался при помощи CO_2 и после перегонки опять делался щелочным. Когда вода содержит уже несколько процентов D, представляется выгодным сжечь образующийся при электролизе водород, так что в течение дальнейшего концентрирования не имеется больше никаких потерь D. *

Благодаря тому, что при электролизе воды происходит отделение изотопов, электролизные остатки (например, кислота старых аккумуляторов) имеют большее содержание D, чем обыкновенная вода, и их можно применять в качестве исходного материала для получения тяжелой воды. ** При коэфициенте разделения около 5 в стационарном состоянии, при повторном пополнении обыкновенной водой вода в ванне будет, очевидно, содержать $0{,}0002 \cdot 5 = 0{,}001\ (0{,}1\%)$ D. Дело в том, что при этой концентрации D в воде улетучивающийся водород содержит такое же количество D, как обыкновенная вода. Это стационарное состояние достигается тогда, когда употребляемая для пополнения электролитической жидкости вода примерно в 10 раз больше объема электролита.

Электролитическое отделение тяжелого водорода может быть произведено также и в кислом растворе и с аналогичным коэфициентом разделения и на других металлах (табл. 5 и работы [12, 147, 148]).

ТАБЛИЦА 5

Катод	Коэф. разделения ****
Свинец	6,3—7,4
Платина	4,7—7,6
Платина активир.	3,4—4,7
Железо	6,9—7,6
Никель	4,0—6,5
Медь	5,5—6,8
Серебро	5,3—6,0
Ртуть	2,8—2,9

Коэфициент разделения, повидимому, почти не зависит от концентрации D. П. Гартек [79] получил при разных степенях концентрации ($0{,}33\%$ D $\rightarrow 5{,}3\%$ D, $0{,}48\%$ D $\rightarrow 27{,}0\%$ D и 12% D $\rightarrow 91{,}5\%$ D) $s = 5{,}5$ до 6,5.

Механизм электролитического разделения обоих водородных изотопов, несомненно, весьма сложен. Тут должны играть роль три различных процесса: ***

1. Скорость разряда ионов H^+ и D^+ у катода.
2. Скорость превращения атомов H и D в молекулярные газы на катодном металле.

* Относительно подходящей аппаратуры для электролиза и сжигания гремучего газа, содержащего D, см., например, работы Гартека [79], Топлей и Эйринга [149, 143, 168, 173].

** Из рис. 2 видно, что как раз вначале концентрирование требует больших количеств жидкости.

*** Различные скорости переноса H^+ и D^+ ионов вряд ли могут вызвать разделение. Это могло бы иметь место только в кислых растворах, так как скорость диффузии ионов обычно больше, чем скорость переноса.

**** Сила тока при электролизе примерно 0,7 А/*см*².

3. Установление равновесия

$$[H_2O]_{жидк} + HD \rightleftarrows [HOD] + H_2 \qquad (4)$$

на катоде.

Первый процесс связан с перенапряжением. По современным воззрениям перенапряжение зависит от того, что разряд ионов на металле требует теплоты активации. Согласно воззрениям Фольмера, Эрдей и Груза, протон преодолевает потенциальный барьер, который лежит между гидратированным ионом и электродом, прежде чем он разрядится на поверхности электрода, откуда ясно, что в зависимости от высоты этого потенциального барьера необходимо приложить для разряда иона больше напряжения, чем для „обратимого" разряда. По Гернею, перенапряжение также определяется потенциальным барьером между гидратированным ионом и поверхностью катода, но, по мнению последнего, разряд происходит при переходе электронов через этот потенциальный барьер. Согласно обоим воззрениям, причиной разделения изотопов может быть различная скорость разрядов гидратизированных ионов H^+ и D^+.

Ряд теоретических работ (Поляни [127], Топлей и Эйринг [149], Фаулер[66], Белль [13]) занимается связью между перенапряжением и электролитическим разделением обоих водородных изотопов. Коэфициенты разделения теоретически получаются обыкновенно большими, чем наблюдаемые в действительности, что говорит в пользу того, что кроме процесса 1 играют роль еще и другие процессы, например, процесс 3. Однако опытный материал слишком скуден, чтобы позволить высказать окончательное суждение, и прежде всего необходимо изучить связь между перенапряжением и электролитическим разделением изотопов прямыми опытами.

Роль равновесия [4] при электролизе воды была указана А. Фаркашем и Л. Фаркашем[58, 62]. Так как равновесная постоянная процесса (4) при комнатной температуре равна 3,3 (§ 3, 7), то при установлении этого равновесия водород, образующийся у катода, содержит меньше D, чем вода. Можно показать непосредственным вычислением, что коэфициент разделения, определяемый уравнением (3), приближенно равен равновесной постоянной реакции (4), т. е.

$$s \approx K_4.$$

Коэфициент разделения при получении водорода из воды должен быть поэтому при комнатной температуре равен приблизительно 3,3.

А. и Л. Фаркаш [58] в самом деле показали, что равновесие (4) устанавливается при электролизе на поверхности катода: вода с 26% содержанием D подвергалась электролизу в 0,2-*n* щелочном растворе в небольшой U-образной трубке с никелевыми электродами, причем получался водород с 9,9% содержанием D. Этот водород не менял своего содержания D, если он сохранялся вместе с той же водой в присутствии палладиевой черни, в то время как

обыкновенный водород в присутствии палладия и воды с 26,2% содержанием D спустя некоторое время достигал той же концентрации, что и электролитически полученный водород.

Измеренные Топлей и Эйрингом [149] коэфициенты разделения на активированной платине (3,4—3,6) соответствуют также „равновесному разделению", и следует вообще ожидать, что полное установление равновесия наступит именно на очень активных металлических поверхностях.

Разумеется, при этих опытах скорость равновесной реакции была достаточно велика для того, чтобы привести к полному установлению равновесия; в этом случае кинетические соображения неприменимы для определения величины разделения.

Электрохимически равновесная постоянная $K = 3{,}3$ означает более высокий „потенциал выпадения" для иона D^+. Однако при выделении обоих изотопов дело обстоит иначе, чем при электролитическом разделении двух металлов. С другой стороны, вследствие обменной реакции (4) выделение обоих изотопов при равновесии происходит при напряжении, значительно более высоком, чем их „потенциал выделения", в соотношении, которое соответствует их равновесной постоянной (4). С практической точки зрения это важно потому, что обогащение тяжелым изотопом при электролизе воды происходит с необходимостью с коэфициентом разделения 3,3 без принятия мер предосторожности.

Размеры равновесной реакции при электролизе в тех случаях, когда коэфициент разделения больше, чем равновесная постоянная, не могут быть указаны. В § 15 этот вопрос будет еще обсуждаться. При каких условиях (кроме уже рассмотренных) устанавливается равновесие, должно быть еще исследовано.

§ 7. Свойства тяжелой воды

Из соединений тяжелого водорода лучше всего исследованы свойства тяжелой воды. Чистая тяжелая вода была впервые получена Льюисом и Макдональдом [108–110] повторным электролизом воды, причем плотность достигла предельного значения 1,1056 при 20° С. Табл. 6 содержит результаты исследования свойств D_2O.

Качественно можно понять свойства D_2O на основании теории Берналя и Фаулера [14]. На основании этой теории холодная вода состоит из четырех молекул, ассоциированных в виде правильной пирамиды, которые до известной степени ориентированы друг относительно друга, так что вода в сущности должна рассматриваться как „мягкий лед". У D_2O эта ассоциация и ориентация несколько сильнее вследствие меньшей нулевой энергии, так что точки плавления и кипения и температура максимальной плотности выше. Количественная сторона этой теории еще не разработана, но возможность изучения тех же свойств на молекуле с другим изотопом облегчает теоретическую обработку.

ТАБЛИЦА 6

Свойства D_2O

Свойства	H_2O	D_2O	Литература
1. Постоянная решетки льда вблизи точки плавления	a 4,525 Å c 7,39 Å	4,505 Å 7,36 A	65 —
2. Объем элементарной ячейки	131.10^{-24} *см*³	128.10^{-24} *см*³	65
3. Плотность при 20° C	0,9982	1,1056	107, 116, 145
4. Относительный объем моля при 20° C	1	1,0037	—
5. Точка плавления	0	3,82	109
6. Точка кипения	100	101,42	109
7. Максимальная плотность	4	11,6	109
8. Теплота испарения	L	L — 259	109
9. Диэлектрическая постоянная	82	80,5	112
10. Вязкость при 20° C	10,09	12,6	110
11. Поверхностное натяжение	72,75	67,8	139
12. Магнитная восприимчивость	$-0,72\cdot10^{-6}$	$-0,65\cdot10^{-6}$	139
13. Показатель преломления n_{20}^{D}	1,33300	1,32844	30
14. Скорость переноса при 18° C			107
K^+	64,2	54 5	116,139
Cl^-	65,2	55,3	103
15. H^+ или D^+	315,2	213,7	
16 Растворимость при 25° C (*г/г* воды) NaCl	0,359	0,305	142
BaCl	0,357	0,289	

Плотность[107], точка плавления[95], показатель преломления[116], упругость паров[109] разбавленной тяжелой воды могут быть получены интерполяцией (почти линейной) между постоянными для H_2O и D_2O. Однако точные формулы содержат квадратичные члены, что обусловлено тем, что, с одной стороны HOD ведет себя не как 50% H_2O + 50% D_2O, с другой, между HOD, H_2O и D_2O в смеси наступают известные взаимодействия.

ТАБЛИЦА 7

Упругость паров D_2O

°C	p_{H_2O}	p_{D_2O}
20	17,5	16,2
30	31,8	27,9
40	55,3	49,2
50	95,5	83,4
60	149,2	136,1
70	233,5	215,5
80	355,1	331,2
90	525,8	495,1
100	760,0	721,6

В табл. 7 приведена упругость паров H_2O и D_2O между 20 и 100° C[109].*

Уменьшение упругости пара с увеличением содержания D является причиной того, что вода, содержащая D,

* Льюис и Корниш использовали различную упругость пара H_2O и D_2O для фракционировки воды. Оказалось, что плотность воды наверху

весьма гигроскопична. Это следует иметь в виду при работе с тяжелой водой.

Упругость паров была, кроме тяжелой воды, исследована еще и у ND_3, CH_3COOD, DCl и $DCN \cdot ND_3$ имеет меньшую упругость CH_3COOD — большую, DCl и DCN — почти такую же упругость, как и соответствующие соединения H. Это показывает, что на упругость паров соединений, содержащих H и D, влияют разные факторы и дело обстоит здесь сложнее, чем у H_2 и D_2 (см. § 5). По Льюису и Шютцу [114a] небольшая упругость пара D_2O и ND_3 объясняется более сильной ассоциацией вследствие более прочных связей D в жидкости по сравнению с H_2O и NH_3; у CH_3COOD то же обстоятельство вызывает большую упругость. У DCl и DCN этот эффект роли не играет, вследствие чего в первом приближении упругость пара в соединениях H и D одинакова.

§ 8. Методы определения концентрации D в смеси обоих изотопов

Для определения содержания D в воде и в водороде разработан ряд методов, которые, однако, не могут быть подробно рассмотрены здесь.

Наиболее точным методом, применимым и для больших количеств воды, является определение плотности воды. * Из формулы Льюиса и Лэтэна [107] для удельного веса воды с различным содержанием D следует для части x_D при 25° C

$$x_D = 9{,}579\,\Delta s - 1{,}03\,(\Delta s^2), \qquad (1)$$

где Δs — разность удельных весов исследуемой и обыкновенной воды.

Определение плотности воды производится пикнометрически или методом поплавка. Плотность может быть определена в лучшем случае с точностью до $2:10^7$, что соответствует круглым счетом $2 \cdot 10^{-6}$ доли D (см. Бриско и сотрудники [48]).

Для определения воды в малых количествах (около 10 *мг*) Гильфиллан и Поланьи [69] разработали микропикнометрический метод (см. также [71]).

Принципиально, кроме определения плотности, для определения содержания может быть использована любая постоянная воды, если только ее величина достаточно разнится у H_2O и D_2O. Анализ D в воде на основании различных показателей преломления H_2O и D_2O до сих пор имел мало применения. Этот метод был разработан Льюисом и Лэтеном [107] и Крайстом, Мерфи и Юреем [39, 39a].

и внизу 7-*м* фракционной колонны различалась на 70 промиллей, причем содержание D и O^{18} в воде внизу было больше. См. также относительно фракционной перегонки воды работы [75] и [160].

* Тяжелая вода имеет меньший показатель преломления.

Изменение показателя преломления для желтой линии натрия (5 893 Å) при 25° С пропорционально содержанию D в воде:

$$x_D = -\frac{\Delta R}{0{,}00449}.$$

Следует заметить, что, измеряя показатель преломления и плотность воды, можно определить, кроме содержания D, и изменение отношения $O^{16} : O^{18}$. При фракционированной перегонке воды можно этим методом определять смещение отношения обоих изотопов.

Для определения концентрации D в водороде разработаны два метода: массо-спектроскопический Блекнея [17—19] и микрометрический метод теплопроводности А. и Л. Фаркаш [55, 56].

Метод Блекнея основан на сравнении интенсивностей ионов H_2^+ с ионами HD^+ в масс-спектроскопе и особенно важен для определения малых концентраций D ($< 0{,}02\%$) и для абсолютных определений содержания D в обыкновенной воде и водороде, так как в этих случаях метод определения плотности не может быть непосредственно применен.

Микрометод теплопроводности основан на различном изменении удельной теплоты различных видов водорода при низких температурах (рис. 1), он был первоначально разработан А. Фаркашем для измерения концентрации пара- и ортоводорода (подробности см. Z. physik. Chem. 22, 344, 1933). Метод измерения нуждается в эмпирическом калибрировании с водородом с известным содержанием D; он может быть применен только для концентраций выше 1%. Преимущество этого метода заключается в том, что в течение нескольких минут в $1—2 \cdot 10^{-3}$ *см*³ газа при атмосферном давлении можно определить не только содержание D с точностью до нескольких промиллей, но и отношения $H_2 : HD : D_2$; иногда и pH_2, oH_2, HD, pD_2, oD_2.

Возможность определения содержания D в небольшой пробе газа важна при исследовании кинетики реакций, так что этот метод особенно пригоден для таких работ.

Определение D в воде (прочие соединения с водородом превращаются предварительно в воду) производится таким образом, что водяной пар при помощи чистой вольфрамовой проволоки превращается в водород и WO_3 [56]. Этот метод разложения имеет то преимущество, что вольфрамовую проволоку можно при высокой температуре легко обезгазить и определить теплоемкость полученного водорода без дальнейшей очистки.

Обычный метод теплопроводности Шлейермахера в таком виде, как он был применен Бонгеффером и Гартеком (Z. physik. Chem. 4, 113, 1928) для определения концентрации pH_2 и oH_2, также может быть использован при определении содержания D.

Вследствие разности масс молекул H_2, HD и D_2 их молекулярные скорости относятся, как

$$C_{H_2} : C_{HD} : C_{D_2} = \frac{1}{\sqrt{2}} : \frac{1}{\sqrt{3}} : \frac{1}{\sqrt{4}};$$

в таком же соотношении находятся и их коэфициенты теплопроводности. Отсюда видно, что этот метод при определении содержания может быть очень чувствительным, если только иметь в своем распоряжении достаточное количество газа (1—2 *см*³ при атмосферном давлении).

§ 9. Распределение тяжелого изотопа водорода в природе

Первое определение концентрации D в обыкновенной воде было произведено Юреем, Брикведе и Мерфи [153]. Они получили при сравнении интенсивностей бальмеровых линий H и D отношение 1 : 4 500. Такое же отношение H к D предположили Бердж и Менцель [16] для объяснения расхождения между масс-спектроскопически и химически определенными значениями атомного веса водорода. В настоящее время наиболее точным значением отношения D к H в воде является 1 : 5 000; оно получено при помощи масс-спектроскопического анализа Блекнея и Гаулда [18, 19].

Распределение тяжелого изотопа в природе исследовалось разными авторами. В табл. 8 приведены некоторые результаты относительно удельного веса различных проб воды.

ТАБЛИЦА 8

Происхождение	$\Delta s \cdot 10^6$	Автор
Дождевая вода в Принстоне . . .	$\frac{H}{D} = \frac{1}{5000}$	Блекней и Гоулд [18, 19]
Вода на поверхности моря вблизи Лондона, Уэльса и Суматры .	0	Бриско с сотрудниками [48]
Вода из Мертвого моря	+3,0	То же
Морская вода из глубины в 3 000 *м*	+2,3	Гильфиллан [70]
Вода в человеческой крови . . .	+1,5	„ „
„ в молоке	+3,0	„ „
„ в моче	+0	„ „
Вода в соках плакучей ивы . . .	+2,8	Уошберн [163]
„ „ волокнах	+5,4	„ „
„ „ фруктах	+0 до 5,0	Бриско [48]
„ „ меде	+4,0	Доль [45]
Кристаллическая вода в разных минералах	+3,0 до 7,5	Бриско с сотрудниками [48]

Содержание D в воде на поверхности земли не подвержен, сколько-нибудь заметным колебаниям, что вполне естественно так как благодаря обмену с атмосферной влажностью концентрация повсюду выравнивается.

Изменение удельного веса этой стандартной воды наблюдается при исследовании воды из живых организмов или минералов.

Отклонение достигает нескольких единиц на миллион, что означает приблизительно столько же единиц D на 100 000 частей воды. Отклонения в концентрации D от нормы (1 : 5 000) имеют разные причины. Например, обогащение может произойти из-за фракционного испарения (как, например, в Мертвом море), так как легкая вода имеет несколько бо́льшую упругость пара, чем тяжелая, или из-за положения равновесия, в котором участвуют легкая и тяжелая вода. Это, повидимому, имеет место в кристаллической воде различных солей, где тяжелая вода связана с кристаллом немного крепче, чем легкая. Та же причина вызывает, повидимому, большее содержание D в жидкостях, находящихся в телах различных организмов, в особенности в тех случаях, когда обнаруживается более высокое содержание D в водороде органических соединений (например, равновесие ацетон — вода в § 3).

Особенный интерес представляет содержание D в водороде. Равновесная постоянная $K = 3{,}3$ при 20° C реакции $H_2O + HD \rightleftarrows HOD + H_2$ является причиной того, что водород в равновесии с водой содержит только от 1 : 15 000 до 1 : 20 000 D, в то время как водород, полученный при помощи полного разложения воды, имеет нормальное содержание D воды. Расхождения в первых определениях D разных авторов в водороде были вызваны этим различием содержания D.

Следует иметь в виду, что водород, полученный частичным разложением воды при низких температурах (электролиз, растворение металла в воде или кислоте), обнаруживает обыкновенно более низкую концентрацию, чем 1 : 5 000.

§ 10. Причины различных скоростей реакции у соединений, содержащих H и D

Одной из многочисленных областей применения тяжелого изотопа водорода является кинетика неорганических и органических реакций. Водород принимает участие почти во всех важных реакциях, и, замещая легкий водород (целиком или частично) тяжелым изотопом, можно изучать скорость „изотопной реакции“.

Изменение скорости и в особенности изучение пути водорода в течение реакции дает во многих случаях указания относительно механизма реакции. Замена атома H атомом D в каком-нибудь соединении соответствует индицированию молекулы, что особенно важно в биологической и физиологической химии, так как иногда можно проследить путь и превращения индицированного вещества в организме.

Очень важны также случаи, когда какое-нибудь соединение теряет атом D вследствие обмена на атом H другого соединения; исследования такой обменной реакции проливают свет на такие превращения, которые без изотопного замещения не могли бы быть исследованы.

Различные возможности применения тяжелого водорода в кине-

тике реакций были исследованы в целом ряде работ. Рассмотрим прежде всего различные явления, которые могут вызвать разные скорости реакций обоих изотопов. Наряду со сравнением скоростей реакций чистых соединений H и D с третьим веществом играет роль и разделение у реакций их соединений. Коэфициент разделения был нами определен в § 6 уравнениями (1) и (3); s в общем случае не может быть вычислен из скоростей реакций чистых веществ, так как разделение зависит также и от обратных реакций и от обменных реакций соединений H и D.

Проще всего обстоит дело при сравнении скоростей реакций двух бимолекулярных реакций:

$$A_{легк} + X \rightarrow B_{легк} + Y \qquad (1)$$

$$A_{тяж} + X \rightarrow B_{тяж} + Y, \qquad (1a)$$

где постоянные скорости в первом приближении даются выражениями

$$k_H = C\sqrt{\mu_H}\, a^2_H e^{-\frac{Q_H}{RT}}$$

и

$$k_D = C\sqrt{\mu_D} \cdot a_D^2 \cdot e^{-\frac{Q_D}{RT}}$$

(значки H и D относятся к легкому и тяжелому водородному соединению). Таким образом на скорость реакции влияют три величины: приведенная масса μ, расстояние при соударении a и теплота активации Q.

Различие приведенных масс при реакциях H и D или H_2 и D_2 проявляется сильнее всего, их отношение равно в этом случае 2. Тяжелый атом или молекула водорода при равных $a_H = a_D$ и $Q_H = Q_D$ должен реагировать в 1,4 раза медленнее, чем H и H_2, так как числа ударов отличаются друг от друга этим множителем.

Что касается влияния различного расстояния соударения, то здесь можно ожидать лишь незначительных различий; при соударении H_2, HD и D_2 с X или между собою вследствие меньшей амплитуды нулевой энергии в тяжелом водороде расстояние при соударении может быть несколько меньше, а также и число соударений. Вообще же можно полагать $a_H = a_D$.

Теплоты активации двух соседних реакций в общем случае неодинаковы, а именно, как указали Кремер и Поланьи [38] и Эйринг [51], легкие водородные соединения имеют меньшую теплоту активации. Вследствие большей нулевой энергии легких водородных соединений они имеют большой запас энергии, и при адиабатическом течении реакции эта энергия идет на преодоление потенциального барьера, разделяющего конфигурацию A + X от конфигурации B + Y. Поэтому энергия активации — разность между потенциальным барьером и начальным состоянием — будет у легкого водо-

рода меньше на разность нулевых энергий, и мы получаем для отношения постоянных скоростей реакций:

$$\frac{k_H}{k_D} = \sqrt{\frac{\mu_H}{\mu_D}}\, e^{-\frac{\varepsilon_H - \varepsilon_D}{RT}}. \qquad (2)$$

Отсюда следует, что с теоретической точки зрения бимолекулярная реакция H_2 с любым X должна была бы протекать при комнатной температуре в $\sqrt{2} \cdot e^{-\frac{1789}{RT}} \sim 28$ раз скорее, чем соответствующая реакция D_2.

Некоторое исключение составляют реакции H и D. Так как они не имеют нулевых энергий, то теплоты активации их реакций в первом приближении между собой равны. Скорость реакций легкого водородного атома и в этом случае больше, чем у тяжелого (в 2 раза), но тут отношение скоростей от температуры не зависит.

Во втором приближении, как указал Поланьи[128], бимолекулярная реакция атома D может быть ускорена по сравнению с соответствующей реакцией атома H благодаря тому обстоятельству, что „седло" потенциального барьера, лежащего между начальным и конечным состояниями, имеет для реакции D более благоприятную конфигурацию (подробности см. в [11]). До сих пор, однако, не найдено ни одного примера такого поведения D.

Вигнер показал (Z. physik. Chem. **19**, 203, 1933), что часть атомов H во время обменной реакции $H + H_2 \rightarrow H_2 + H$ реагирует не механически, т. е. не преодолевает потенциального барьера, а пронизывает его (туннельный эффект). При всех реакциях, которые протекают вполне или частично не механически, можно констатировать меньшую скорость, происходящую вследствие большей массы тяжелого водорода (см., например, Кремер и Поланьи[38]).

Далее, можно предсказать „разделение" двух изотопных соединений, в некоторых замещениях протекающих при условиях равновесия.

В § 3 было указано, что равновесные постоянные реакций

$$A_{легк} + X \rightleftarrows B_{легк} + Y \qquad (3)$$

$$A_{тяж} + X \rightleftarrows B_{тяж} + Y \qquad (3a)$$

вообще не одинаковы. Если удалить из реагирующей массы A, B, X, Y, например, $B_1 + B_s$ таким образом, что равновесия (3) и (3a), а также равновесие

$$A_{легк} + B_{тяж} \rightleftarrows A_{тяж} + B_{легк} \qquad (4)$$

смогут постоянно устанавливаться, то будет происходить разделение изотопов соответственно постоянной K: содержание D в $B_1 + B_s$ отличается от содержания D в $A_1 + A_s$ (A и B предполагаются в одинаковом количестве молекул), так что или соединение A или соединение B увеличивает свое содержание D.

*

Разделение подобного рода происходит обычно не в чистом виде, однако, уже при обсуждении электролиза воды (§ 5) мы указали на то, что при определенных условиях равновесная реакция

$$H_2O + HD \rightleftarrows HOD + H_2$$

сама по себе может вызвать разделение обоих изотопов водорода. Вопрос о том, как велика роль этого рода разделения при какой-нибудь определенной реакции, должен быть обсужден в каждом случае отдельно.

§ 11. Обменные реакции в гомогенном газовом пространстве

Одной из простейших обменных реакций является реакция

$$H_2 + D_2 \rightleftarrows 2HD. \qquad (1)$$

Она была исследована А. и Л. Фаркаш[55], причем оказалось, что эта реакция (в чистых кварцевых сосудах) протекает с заметной скоростью (при нескольких миллиметрах давления) лишь при температуре выше 600° С. Ее теплота активации лежит между 55 и 60 *кг*-кал; порядок же ее — между 3/2 и 2. Образование HD происходит соответственно этому частично благодаря атомным реакциям (порядка 3/2):

$$H + D_2 \rightleftarrows HD + D \qquad (2)$$

$$D + H_2 \rightleftarrows HD + H, \qquad (3)$$

частично непосредственно благодаря реакции (1) (порядка 2). Постоянные скорости отдельных реакций еще не известны. Сравнение скоростей (2) с термическим превращением параводорода

$$(H + H_2 \rightleftarrows H_2 + H)$$

показало бы, в какой мере влияет нулевая энергия на скорость реакции в этом простейшем случае. На основании выводов § 10 эти обе постоянные должны находиться в отношении

$$\sqrt{2}e^{-\frac{1789}{RT}},$$

откуда следует, что постоянная (3) и постоянная скорости „термического превращения орто-пара-D_2“

$$D + D_2 \rightleftarrows D_2 + D$$

находятся в таком же соотношении.

Скорости обратных реакций $HD + D$ и $HD + H$, с другой стороны, показали бы, в какой мере в этих случаях теплота активации изменяется при замещении изотопов.

При комнатной температуре смесь $H_2 + D_2$ при отсутствии катализаторов устойчива.

Следующая простая обменная реакция в однородном газовом пространстве такова:

$$H_2O + D_2 \rightarrow D_2O + H_2 \qquad (4)$$
$$\searrow HOD + HD, \qquad (4a)$$

причем реакция (4а) протекает как атомная, реакция (4)—как молекулярная обменная реакция типа $H_2 + J_2 \rightleftarrows 2HJ$ [55]. При реакции (4) не образуется смешанных молекул HD, поэтому можно отделить друг от друга обе реакции, хотя они протекают со сходными скоростями. Теплота активации обеих реакций около 60 *кг*-кал, вследствие чего между тяжелым водородом и водяным паром или жидкой водой при комнатной температуре при отсутствии катализаторов также не происходит обмена [72]. Прочие обменные реакции в однородном газовом пространстве еще не исследованы, однако, можно сказать, что замещения типа (2) и (4а) между легкими и тяжелыми водородными соединениями должны во всяком случае происходить тогда, когда концентрация атомов H и D становится заметной при диссоциационном равновесии (выше 550° C) или когда эти способные к реакции атомы введены в реагирующую массу фотохимически.

§ 12. Обменные реакции в гомогенном растворе

В то время как при низких температурах в газообразном состоянии между атомами H и D в легких и тяжелых водородных соединениях обмена не происходит, в растворах различных соединений в воде происходят обменные реакции, если имеются ионизируемые группы. Льюис [98] и Бонгеффер и Браун [23] изучали в качестве первого примера таких обменных реакций, которые протекают вследствие ионизационных процессов, растворение NH_3 и NH_4Cl в воде с незначительным содержанием D. Обмен происходит тут вследствие реакции:

$$NH_3 + HOD \rightleftarrows NH_3D^+ + OH^- \qquad (1)$$
$$NH_3 + D^+ \rightleftarrows NH_3D^+. \qquad (1a)$$

Скорость обмена неизмеримо велика, как этого и следовало ожидать по аналогии с большинством ионных реакций. Бонгеффер с сотрудниками [21, 24] (см. также [74]) исследовал обмен атомов H и D с водой в целом ряде органических соединений. Оказалось, что атомы H или D, связанные с O или N, обмениваются с водой быстро, тогда как связанные с C—только тогда, когда с данным атомом C связана еще группа CO. В табл. 9 приведены некоторые примеры обмена водородных атомов между органическими соединениями и водой.

В гидроксильных группах и связанных с N водородных атомах обмен происходит благодаря непосредственной ионизации, причем, повидимому, быстро, когда последняя невелика (например, в сахаре).

В ацетоне в щелочном растворе скорость обмена определяется скоростью энолизации, которая протекает по формуле

$$CH_3COOH_3 \rightleftarrows CH_3\underset{\underset{OH}{|}}{C} = CH_2$$

причем атомы H группы OH подвергаются ионизации.

Водородные атомы прочих органических молекул не могут быть так просто замещены D. Для этой цели нужно воспользоваться или промежуточными реакциями (например, по Бонгефферу[21], алкоголь, полученный брожением из содержащего D сахара, имеет в группе CH_3 D) или каталитическими реакциями.*

ТАБЛИЦА 9*

Обмен водородными атомами между органическими соединениями и водой

Соединение	Реакция
Бензол	Обмена нет
CH_3COONa	» »
Уксусный альдегид	Медленный обмен в течение короткого времени
CH_3COOH_3 нейтр.	Очень медленный обмен
CH_3COOH_3 щелочн.	Быстрый обмен
Тростниковый сахар, Глюкоза, Целлюлоза	Обмен водородными атомами в гидроксильных группах
Белок	Обмену подвергаются по крайней мере связанные C-атомы

§ 13. Каталитические обменные реакции

В то время как $H_2 + D_2$ в гомогенном газовом пространстве, как уже было упомянуто, образуются благодаря обмену молекулы HD только при высоких температурах, на металлических поверхностях (никель, платина и т. д.) обмен происходит очень легко (А. и Л. Фаркаш [55, 56]). Механизм этого обмена такой же, как и при каталитическом превращении орто- и параводорода. Молекулы H_2 и D_2 при адсорбции на металле расщепляются на атомы, при десорбции возникают молекулы H_2, HD и D_2 в термическом равно-

* См. § 13 и [74]. Вообще следует ожидать, что все атомы H и D в органическом соединении постепенно обмениваются с атомами воды или другого органического соединения в присутствии Pt, Ni, Pd и т. д.

** Ацетилен в щелочном растворе обменивается своими H-атомами с водою, что и следовало ожидать на основании кислого характера этих атомов.

весии. Параллелизм каталитического образования HD и превращения параводорода был доказан непосредственно опытами Бонгеффера и Фаянса[22]. Реакция $H_2 + D_2 \rightleftarrows 2HD$ идет на катализаторе примерно в 3 раза медленнее, чем параводородное превращение

$$pH \rightleftarrows oH.$$

Однако между катализом параводородного превращения и реакции $H_2 + D_2 \rightleftarrows 2HD$ на некоторых катализаторах имеется фундаментальное различие. Реакция $pH_2 \rightleftarrows oH_2$ может протекать благодаря магнитным силам абсорбента как настоящая мономолекулярная реакция в абсорбированном состоянии, причем ядерные магниты водородной молекулы поворачиваются в разные стороны. Реакция же $H_2 + D_2 \rightleftarrows 2HD$ может произойти только путем обмена атомами двух молекул, для чего H_2 и D_2 должны диссоциировать. Это различие может быть продемонстрировано путем адсорбции чистого водорода, с одной стороны, $H_2 + D_2$, с другой — на угле при 78° К. В первом случае равновесие $pH_2 - oH_2$ устанавливается в несколько минут, тогда как во втором случае и после нескольких часов не наблюдается заметного образования HD (А. и Л. Фаркаш[56]).

Другая простая каталитическая обменная реакция происходит между C_2H_4 и водородом на никеле, например (А. Фаркаш, Л. Фаркаш и Э. Ридил[59]). Обменная реакция

$$C_2H_4 + HD \rightleftarrows C_2H_3D + H_2 \qquad (1)$$

ведет к равновесию, причем H и D распределены между свободным водородом и этиленом примерно поровну. Эта обменная реакция происходит наряду с превращением этилена в этан и протекает при температуре выше 100° С значительно скорее, чем гидрирование. При низкой температуре, наоборот, скорость гидрирования больше, и так как аналогичная обменная реакция с этаном не имеет места, то окончательная концентрация D в этих случаях не определяется реакцией (1). Исследование этой каталитической реакции обещает получение важных результатов относительно связи водорода в органических молекулах, а также об адсорбционном состоянии этих соединений на катализаторе.

Очень важной каталитической реакцией является также установление равновесия между жидкой водой и газообразным водородом:

$$(H_2O)_{жидк} + HD \rightleftarrows (HOD)_{жидк} + H_2. \qquad (2)$$

Оно исследовалось Гориути и Поланьи[85, 86] и Бонгеффером и Руммелем[21, 25]. Платина и палладиевый порошок, взвешенный в воде, вызывают быстрое установление равновесия, причем конечная концентрация D в воде и в водороде определяется равновесной постоянной (2) (см. § 3). В табл. 10 приведены результаты опыта А. и Л. Фаркаш[58] — установление равновесия 26,2% D_2O и H_2. Течение опыта во времени искажено вследствие диффузионных эффектов

однако, все же ясно видно, что распределение H и D в воде и водороде соответствует равновесной постоянной около 3,3.

Согласно Поланьи и Гориути[86], обменная реакция (2) между водою и водородом происходит на катализаторе вследствие ионизационных процессов. Металл адсорбирует водород и ионизирует его. Образовавшиеся ионы проникают в раствор, в то время как равное количество H^+- и D^+- ионов разряжается на поверхности металла. Ионизация, согласно этим авторам, происходит на „неотравленной" платиновой поверхности, вообще говоря, так быстро, что для скорости обменной реакции определяющим фактором является диффузия водорода к металлу. Только в щелочном алкогольном растворе (вследствие малой концентрации D^+) можно измерить действительную скорость ионизации. Поланьи и Гориути[86] показали, что обменная реакция (2) идет пропорционально $p^{-1/2}$ (p— давление водорода) и ее температурная зависимость определяется теплотой активации 10 000 *кал*. Тут определяющим скорость моментом является не образование атомов H и D из молекулярного водорода, а ионизация этих атомов и разряд H^+ и D^+ на катализаторе. Эти процессы тормозятся потенциальным барьером в 10 000 *кал*, который лежит между металлической поверхностью и однородным раствором.

ТАБЛИЦА 10

Вода: 26,2% D *; катализатор — палладиевая чернь

Время в минутах	% в водороде
0	0
30	5,0
48	7,5
55	9,5
93	10,2
120	10,1

Так же, как металлы платина и палладий, катализировать равновесную реакцию (2) могут и некоторые бактерии (Bacterium coli, Lactis aerogonase, Dispar), как нашли А. Фаркаш, Л. Фаркаш и И. Юдкин[61]. ** Это указывает на далеко идущий параллелизм между действующими здесь ферментами и благородными металлами — результат, к которому недавно пришли Стикленд и Грин *** другим путем, показав, что упомянутые бактерии могут дать потенциал вода — водородные ионы.

В § 6 мы уже обратили внимание на роль этих обменных реак-

* Количеством водорода при этих опытах можно было пренебречь по сравнению с количеством воды, так что при установлении равновесия концентрация D в воде не менялась. Так как условия в водяных газометрах аналогичны, а катализаторов, влияющих на установление равновесия, часто нельзя избежать,—не рекомендуется сохранять тяжелый водород над водой (Олифант [121]), и случае катализа равновесной реакции окончательная концентрация D в газе практически равна нулю.

** См. также работу Кована, Гориути и Поланьи [32].

*** Стикленд и Грин, Nature, **133**, 573, (1934).

ций при электролизе воды; мы увидим в § 15, что они играют также роль и при образовании водорода и растворении металлов в воде или кислотах.

§ 14. Некоторые газовые реакции H_2, HD и D_2 и их скорости

Различие скорости реакций тяжелых и легких водородных соединений, которое обусловлено рассмотренными в § 10 явлениями, лучше всего может быть изучено на газовых реакциях; фотохимическая реакция хлористого гремучего газа, термическое образование бромистого водорода и некоторые опыты с образованием воды из O и водорода являются первыми примерами таких исследований.

Скорость реакций обоих изотопов при фотохимическом образовании хлористого водорода было исследован Роллефсоном[136], затем А. и Л. Фаркаш[60]. Роллефсон находит для отношения скоростей $\frac{k_{H_2}}{k_{D_2}}$ при 0° C — 13,4, при 32° C — 9,75.* Отсюда следует, что энергия активации реакции D_2 на 1 630 *кал* больше, чем у H_2: число соударений $\frac{Z_{H_2}}{Z_{D_2}} = 0{,}66$ вместо теоретической величины $\frac{1}{\sqrt{2}}$. А. и Л. Фаркаш исследовали изменение концентрации D в смесях водорода с Cl_2 и D при освещении. Так как HD и D_2 реагируют с хлором медленнее, чем с H_2, то при освещении концентрация D увеличивается. При применении 30% тяжелого водорода (42% HD и 9% D_2) получается $\frac{k_{H_2}}{k_{D_2}} = 3{,}7$, откуда следует, что для реакции HD теплота активации больше, чем у реакции H_2, на 670 или 800 *кал*, в зависимости от того, учитывается или не учитывается различие числа соударений HD и H_2.

Различные скорости исчезновения** H_2, HD и D_2 в первую очередь определяются различием скоростей реакций:

$$Cl + H_2 \rightarrow HCl + H \qquad (1)$$

$$Cl + HD \rightarrow DCl + H \qquad (1a)^{***}$$

$$Cl + D_2 \rightarrow DCl + D; \qquad (1b)$$

---

* Это отношение скоростей дается распределением хлора в $H_2 + CO$, с одной стороны, и $D_2 + CO$, с другой. CO применялся при этих опытах потому, что таким образом получаются легко воспроизводимые скорости реакций.

** При этом методе определения разности скоростей обоих изотопов опыт протекает независимо от помех из-за замедлителей и невоспроизводимости скорости реакции, так как в одном и том же опыте сравниваются скорости легкого и тяжелого водородов.

*** Ради простоты мы не учитываем здесь реакции

$$Cl + HD \rightarrow HCl + D.$$

наблюдаемые разности теплот активации находятся в удовлетворительном согласии с разностями нулевых энергий ($\varepsilon_{H_2} - \varepsilon_{HD} = 817$ *кал*, $\varepsilon_{H_2} - \varepsilon_{D_2} = 1\,789$ *кал*, см. § 3), которые, как показано в § 10, вызывают такие же разности энергий активации. Однако кинетика реакции хлористого гремучего газа в действительности сложнее, так как имеются различия и во втором члене цепи:

$$H + Cl_2 \rightarrow HCl + Cl \qquad (2)$$

$$D + Cl_2 \rightarrow DCl + Cl \qquad (2a)$$

(выходы этих ударов находятся в отношении 1 : 0,72); играют также роль обратные реакции ($H + HCl \rightarrow H_2 + Cl$, $D + DCl \rightarrow D_2 + Cl$ и т. д.). Можно надеяться, что исследование реакции хлористого гремучего газа в присутствии D даст важные указания об отношении скоростей (1) к (2) и об обратных реакциях.

Термическое образование бромистого водорода из $Br_2 + D_2$ протекает при 578° K по Бонгефферу и Баху[21, 22] в 5 раз медленнее, чем образование HBr из $H_2 + Br_2$. Это вызывается теплотою активации $Br_2 + D_2 \rightarrow DBr + Br$, которая на 2 000 *кал* выше, чем у реакции $Br_2 + H_2 \rightarrow HBr + Br$, что очень хорошо согласуется с теорией.

Образование воды при реакции водорода с кислородом, сенсибилизированной ртутью, протекает по Мелвиллю[118] при комнатных температурах и низких давлениях у обоих изотопов одинаково быстро. Реакцией, определяющей скорость, является соединение H или D с O_2 во время тройного соударения; число соударений D с O_2 при этом хотя и меньше чему H с O_2 в $\sqrt{2}$ раза, но концентрация благодаря более медленной диффузии этих атомов к стенкам увеличивается во столько же раз, так что в данном интервале давления оба эффекта компенсируются.

При высоких температурах, где образование воды идет как цепная реакция, HD- или D-реакция протекают медленнее, чем H_2-реакция. Разности теплот активации даны разностями нулевых энергий, и из наблюдаемого различия скоростей реакции обоих изотопов следует, что в этом случае цепь должна содержать такую определяющую скорость реакцию, в которой принимает участие молекулярный водород (см. также[67] и [82]).

§ 15. Получение обоих водородных изотопов из водных растворов

В § 6, говоря об электролизе воды, мы обсуждали различные процессы, которые могут обусловить различную скорость образования обоих изотопов из воды. Можно было ожидать, что и при растворении металлов в воде или кислотах наступает разделение изотопов, так что выделяющийся водород имеет другую концентрацию D, чем вода. Это и было показано А. и Л. Фаркаш[54] при растворении натрия, кальция, алюминия в воде и цинка в разбавленной серной

кислоте и подтверждено другими авторами* (Дэвис и Джонстон[40], Гориути и Сабо[87]). Подробнее всего было изучено разделение изотопов во время таких процессов Юзом, Ингольдом и Вильсоном[88, 89].

В табл. 11 и 12 приведены некоторые результаты.

ТАБЛИЦА 11

Металл	Li	Na	K	Mg	Ca	Al
Коэфициент разделения . . .	1,5	2,8	1,9	2,2	1,6	4,3

ТАБЛИЦА 12

Металл	Cr	Mn	Fe	Co	Zn—Cu пара	Zn—Au пара
Коэфициент разделения	4,5	5,1	4,3	4,1	8,0	4,5

Интересно отметить, что те металлы, которые реагируют с водой непосредственно, дают в общем меньшие коэфициенты разделения, тяжелые же металлы — бо́льшие; здесь естественно допустить два процесса в качестве факторов, определяющих скорость реакции. Если бы выделяющийся водород вследствие катализа на металлической поверхности давал достаточно скоро обменную реакцию

$$H_2O + HD \rightleftarrows HOD + H_2, \qquad (1)$$

можно было бы при 20° С ожидать для всех металлов коэфициент разделения равным примерно 3,8, который соответствует постоянной равновесия указанной реакции. Если принять во внимание, что наблюдаемые коэфициенты разделения у упомянутых металлических групп лежат по разные стороны равновесия, то, повидимому, можно принять, что у металлов, растворяющихся в воде, с одной стороны, и у тяжелых металлов, с другой, разделение вызвано различными факторами.

В первой группе, вероятно, при этом играют, роль реакции:

$$Me + HOH \rightarrow Me^+ + H + OH^- \qquad (2а)$$

$$Me + HOH \rightarrow Me^+ + D + OH^-; \qquad (2б)$$

у тяжелых металлов — перезаряжение:

$$Me + H^+ \rightarrow Me^+ + H; \qquad (3а)$$

$$Me + D^+ \rightarrow Me^+ + D. \qquad (3б)$$

* Указанный в работе[54] коэфициент разделения 1,2 для натрия относится к реакции металла с водяным паром.

Трудно сказать, в какой мере наблюдаемые коэфициенты разделения определяют скорости реакций (2а) и (2б) или (3а) и (3б); так же как при электролизе (см. § 6), следует допустить, что обменная реакция (1) происходит всегда в некоторой степени, в особенности потому, что активность металлической поверхности во время выделения водорода, несомненно, повышается вследствие механического устранения катализаторных ядов (например, слой окиси). Обменная реакция (1) в первом случае стремится увеличить разделение, во втором случае — уменьшить, так что первоначальное отношение скоростей в (2а) и (2б) в самом деле меньше, а в (3а) и (3б) больше, чем это следует из наблюдаемых коэфициентов разделения.* Следует ожидать, что при непосредственной реакции металла с водой согласно (2а) и (2б) разница в скорости меньше, чем при перезарядке, так как реакции (3а) и (3б) вследствие своего немеханического происхождения должны иметь весьма разные скорости.

В то время как при образовании водорода металлами изотопное содержание газа не соответствует равновесию, при процессах, при которых обменная реакция особенно хорошо катализируется, этого следует ожидать. Мы уже упоминали об электролизе воды на активированных платиновых электродах; другими примерами реакций, при которых оба изотопа водорода образуются из воды в отношении нормальном, являются: разложение муравьинокислого натрия палладием или бактериями коли, реакция

$$K_4Co(CN)_6 + H_2O \rightarrow K_3Co(CN)_6 + \frac{1}{2} H_2 + KOH,$$

разложение водяного пара при высоких температурах вплоть до точки равновесия железом и равновесие вода — газ [62]. Окисление $K_4Co(CN)_6$ представляет интерес потому, что эта реакция протекает в однородном растворе и обменное равновесие, очевидно, создается в данном случае образующимися внутри атомами H и D. Разложение водяных паров при высоких температурах железом (а также равновесие вода — газ) является примерами рассмотренного в § 10 разделения при равновесии.

§ 16. Сравнение каталитических реакций обоих водородных изотопов

Применение обоих водородных изотопов оказалось плодотворным также и в разных проблемах катализа, и не подлежит сомнению,

* Опыты с образованием метана из карбида алюминия и воды показывают, что обменные реакции замаскировывают различие скоростей первичных реакций. Согласно Юрею и Прайсу [156], образование CD_4 из D_2O происходит в 23 раза медленнее, чем образование CH_4 из H_2O и Al_4C_3. Ингольд же с сотрудниками [89] находят, что вода, содержащая D, совместно с Al_4C_3 дает метан, содержащий D только в 1,2 раза меньше, чем употребленная вода, что, очевидно, вызвано вторичными обменными реакциями.

что при помощи этого метода можно притти к пониманию механизма многих каталитических реакций.

Диффузия водорода через палладий является простым примером его каталитической реакции. Диффузия водорода через палладий требует, точно так же как и обыкновенная реакция, теплоты активации: чтобы доставить H_2 или D_2 на поверхность палладия и там расщепить в способные диффундировать атомы, нужно преодолеть потенциальный барьер в 16 000 *кал*. Если принять в первом приближении, что скорость диффузии обоих водородных изотопов определяется этим процессом, то следует ожидать, что температурная зависимость отношения скорости диффузии H и D выражается $e^{-\frac{1}{2}(\varepsilon_{H_2}-\varepsilon_{D_2})/RT}$ (см. § 10); а именно, H диффундирует скорее, так как H_2 вследствие своей более высокой нулевой энергии требует меньше добавочной энергии для перехода в активированное состояние на палладии, чем D.* Опыт в самом деле показал, что D диффундирует медленнее, чем H (см. Гаррис, Иост и Пирс [78] и А. и Л. Фаркаш [56]), и разность энергий активации для H и D получается равной 830 *кал*, в отличном согласии с теоретическим значением 890 *кал*.

Мелвилль [118] исследовал каталитическое гидрирование O_2 и N_2O на никеле обоими водородными изотопами. Оказалось, что тяжелый водород реагирует медленнее, чем легкий, и в этом случае объяснением может служить обусловленная нулевой энергией разница теплоты активации реакций H и D. Отношения скоростей чистых реакций H_2 и D_2 (экстраполированное из измерений скоростей смесей) с O_2 и N_2O приблизительно равны и в температурном интервале 160—250° имеют значения 2,4—1,8, откуда разность энергий активаций получается равной 0,7—0,9 *кг-кал*. Если принять, что определяющей скорость реакцией является замещение NiH или NiD в адсорбирующем слое через O_2 или N_2O, то упомянутая разность энергий активации происходит вследствие разности нулевых энергий этих соединений.

При гидрировании этилена при 20°C разделение обоих изотопов было измерено определением содержания D в водороде в непосредственном опыте А. и Л. Фаркаш и Е. К. Ридилом [59]. При этом оказалось, что оба изотопа реагируют с C_2H_4 с почти одинаковой скоростью; о механизме гидрирования можно сказать следующее: активация водорода для гидрирования не нужна, катализатор при низкой температуре почти полностью покрывается C_2H_4, и гидритация происходит таким образом, что в случайно возникающие пробелы адсорбционного слоя C_2H_4 попадают водородные молекулы, которые, прежде чем десорбировать, реагируя с C_2H_4 превращаются в этан.

---

* Множитель $^1/_2$ в показателе степени входит вследствие того, что мы предполагаем атомный механизм диффузии, и атомы на металле с H_2, HD и D_2 должны быть в равновесии.

§ 17. Реакции в растворах, скорость ферментативных процессов

В этом параграфе мы рассмотрим некоторые реакции, которые протекают в присутствии тяжелой воды с другою скоростью, чем в обыкновенной воде. Лучше всего исследована мутаротация глюкозы, изученная Бонгеффером и Мельвин-Юзом [21], затем Пасу [124, 126]. Мономолекулярные постоянные скорости относятся как

$$\frac{k_{D_2O}}{k_{H_2O}} \sim 0{,}32;$$

это отношение от температуры не зависит. Реакция может быть катализирована водородными ионами; и в этом случае скорость реакции, катализированной D^+-ионами, меньше (в 0,5—0,7 раз), чем мутаротации, катализированной ионами H^+.

Гидролиз же тростникового сахара (расщепление на d-глюкозу и d-фруктозу) протекает при каталитическом воздействии ионов D^+ в 1,4—1,8 раз скорее, чем при действии ионов H^+ (Бонгеффер и Мельвин-Юз [119]), — единственный до сих пор пример увеличения скорости реакции вследствие замены H на D.

Из ферментативных реакций в присутствии тяжелой воды в настоящее время исследованы брожение тростникового сахара под влиянием дрожжей (Пасу [125], Райдил и Юдкин — в печати), „дыхание“ дрожжей во время брожения и ферментативное разложение муравьинокислого натрия бактериями коли (А. и Л. Фаркаш и И. Юдкин [61]). При этом оказывается, что реакция брожения в D_2O протекает в 8 раз медленнее, чем в воде, а также и „дыхание“ дрожжей несколько замедлено.

При разложении муравьинокислого натрия ферментом бактерии коли сравнивались не скорости образования водорода в H_2O, а отношение обоих изотопов в образующемся газе. Оказалось, что образующийся водород (в отношении своего содержания D) был всегда в равновесии с раствором, причем его содержание D при 40° C соответствовало постоянной равновесия 3,0 равновесной реакции (§ 3, ур-ние 7). Так как эта последняя реакция сама катализируется бактерией (§ 13), то этого и следовало ожидать; во всяком случае опыт показывает, что на поверхности фермента как молекула муравьиной кислоты, так и молекулярный водород ионизируются или распадаются на радикалы.

§ 18. Биологические опыты с тяжелой водой

Хотя применения тяжелой воды в качестве вспомогательного средства для исследования в биологической химии и в биологии весьма многообещающи, в этом направлении сделано до сих пор лишь несколько попыток. И здесь можно использовать тяжелую воду частично для того, чтобы проследить путь какого-нибудь со-

единения в организме, частично для воздействия на биологические процессы.

Гевеши и Гофер [81] указали пример для применения первого рода: скорость обмена между жидкостью живой рыбы и окружением, причем в аквариуме была тяжелая вода. Обмен между водою рыб (80% веса ее тела) и водою в аквариуме вызывает уменьшение концентрации D последней, причем уменьшение прекращается, если вода между рыбою и аквариумом распределена равномерно. Обмен заканчивается примерно 4,5 часа.

При изучении биологических процессов в присутствии тяжелой воды главным вопросом является: возможна ли жизнь организмов, при замене H на D. Льюис [99, 100] впервые высказал мысль, что замещение всех атомов H атомами D в живых организмах может оказаться гибельным: организм может оказаться неприспособленным к измененному равновесию между тяжелыми водородными соединениями, к другой вязкости и проницаемости тяжелой воды.

Первые опыты в этом направлении обнаружили в самом деле гибельное действие тяжелой воды. Льюис [49] нашел, что семена табака в тяжелой воде не дают ростков, в 50% тяжелой воде процесс сильно замедляется. Тэйлор с сотрудниками [146] сообщает о гибельном влиянии чистой D_2O на головастиков, золотых рыбок, червей и т. д. Хотя, как видно, эти опыты с несомненностью показывают мертвящее действие D_2O, все же эти опыты, в особенности последние нуждаются в проверке.

Повидимому, доказано, что рост в присутствии тяжелой воды, по крайней мере при больших концентрациях, задерживается; наряду с уже упомянутыми опытами Льюиса с семенами табака нужно отметить опыты Бонгеффера и Циклера [21] с дрожжами и бомбардией, которые в 90% тяжелой воде растут примерно в 4 раза медленнее, чем в обыкновенной воде. И в более разбавленной воде было сделано несколько опытов с произрастанием, которые показали, что D входит в организм (Бонгеффер [21], Уошберн и Смит [162, 163]). В 0,2% тяжелой воде были сначала получены поразительные результаты: грибок плесени размножается в такой воде быстрее, чем в обыкновенной [117]. * Однако, согласно Р. Клэру, ** это действие следует приписать органическим загрязнениям продажной тяжелой воды. Тщательно очищенная вода с 0,2% D ведет себя нормально.

---

* См. также работы [7, 8, 9, 133].

** Nature **134**, 104, 1934.

ЛИТЕРАТУРА

1. M. F. Ashley, Phys. Rev. **43**, 670, 1933.
2. F. W. Aston, Sci. Progress **28**, 203, 1933.
3. K. T. Bainbridge, Phys. Rev. **42**, 1 1932.
4. K. T. Bainbridge, Phys. Rev. **44**, 57, 1933.
5. K. T. Bainbridge, Phys. Rev. **44**, 123, 1933.
6. S. Ballard u. H. E. White, Phys. Rev. **43**, 941, 1933.
7. T. C. Barnes, J. Am. chem. Soc. **55**, 4332, 1933.
8. T. C. Barnes, Am. J. Bot. **20**, 681, 1933.
9. T. C. Barnes u. E. J. Larson, J. Am. chem. Soc. **55**, 5059, 1933.
10. E. Bartholomé u. K. Clusius, Naturwiss. **22**. 420, 1934.
11. E. H. Bawn a. G. Ogdon, Trans. Farad. Soc. **30**, 432, 1934.
12. R. P. Bell a. Wolfenden, Nature (Lond.) **133**, 26, 1934.
13. R. P. Bell, J. chem. Phys., **2**, 164, 1934.
14. J. Bernal a. R. H. Fowler, J. chem. Phys. **1**, 548, 1933.
15. H. Beutler u. K. Mie, Naturwiss **22**, 419, 1934.
16. R. T. Birge a. D. K. Menzel, Phys. Rev. **37**, 1670, 1931.
17. W. Bleakney, Phys. Rev. **41**, 32, 1932.
18. Bleakney a. A. Gould, Phys. Rev. **44**, 265, 1933.
19. Gould, Phys. Rev. **45**, 281, 1934.
20. W. Bleakney, Phys. Rev. **45**, 762, 1934.
21. K. F. Bonhoeffer, Bunsenvortrag, 1934, в печати.
22. K. F. Bonhoeffer, F. Bach u. Fajans, Z. physik. Chem. A **168**, 313, 1934.
23. K. F. Bonhoeffer u. G. W. Brown, Z. physik. Chem. **23**, 171, 1933.
24. K. F. Bonhoeffer u. R. Klar, Naturwiss. **22**, 45, 1934.
25. K. F., Bonhoeffer u. K. W. Rummel, Naturwiss. **22**, 45, 1934.
26. R. Bowling Barnes, Benedict a. C. M. Lewis, Phys. Rev. **45**, 347, 1934.
27. C. A. Bradley jr. a. H. C. Urey, Phys. Rev. **40**, 889, 1932.
28. F. G. Brickwedde, R. B. Scott, M. H. Wahl a. H. C. Urey, Phys. Rev. **45**, 762, 1934.
29. F. G. Brickwedde, R. B. Scott, M. H. Wahl a. H. C. Urey, J. chem. Phys. **2**, 1934 в печати.
30. B. Cabrera u. H. Fahlenbrach, Naturwiss. **22**, 417, 1924.
31. A. L. Casselman, Phys. Rev. **45**, 221, 1934.
32. B. Cavangh, J. Horiumi a. M. Polanyi, Nature (Lond.) **133**, 797, 1934.
33. K. Chamberline a. H. B. Cutter, Phys. Rev. **43**, 771, 1933.
34. J. D. Cockcroft a. E. T. Walton, Proc. Roy. Soc. (Lond.) A **144**, 704, 1934.
35. K. Clusius u. E. Bartholomé, Naturwiss. **22**, 297, 1934.
36. H. R. Crane, C. C. Lauritsen a. A. Soltan, Phys. Rev. **44**, 692, 1933.
37. H. R. Crane a. C. C. Lauritsen, Phys. Rev. **45**, 226, 1934.
38. E. Cremer a. Polanyi, Z. physik. Chem. **19**, 443, 1932.
39. R. H. Crist, G. N. Murphy a. H. C. Urey, J. Am. chem. Soc. **55**, 5060, 1933.
39a. R. H. Crist, G. M. Murphy a. H. C. Urey, J. chem. Phys. **2**, 112, 1934.
40. C. O. Davis a. H. L. Johnston, J. Am. chem. Soc. **56**, 492, 1934.
41. P. I. Dee, Nature (Lond.) **133**, 564, 1934.
42. P. I. Dee a. Walton, Proc. Roy. Soc. (Lond) A **141**, 733, 1933.
43. G. H. Dicke u. R. W. Blue, Nature (Lond.) **133**, 611, 1934.
44. G. H. Dicke a. R. W. Blue, Phys. Rev **45**, 395, 1934.
45. M. Dole, J. Am. chem. Soc. **56**, 999, 1934.
46. I. R. Dunning u. G. B. Pelgram, Bull. Am. phys. Soc. **8**, **19**, 1933.
47. C. Eckhardt, Phys. Rev. **44**, 109, 1933.

48. H. J. Emeléus, F. W. James, A. King, H. G. Pearson, R. H. Purcell a. H. V. Briscoe, J. chem. Soc. (Lond.) (в печати).
49. H. Erlemayer u. H. Gärtner, Helvet. chim. Acta **17**, 334, 1934.
50. I. Estermann u. O. Stern, Z. Physik **86**, 133, 1933.
50a. I. Estermann u. O. Stern, Nature (Lond.) **133**, 911, 1934.
51. H. Eyring, Proc. nat. Acad. Sci. USA **19**, 78, 1933.
52. H. Eyring a. A. Sherman, J. chem. Phys., **1**, 345, 1933.
53. A. Farkas a. L. Farkas, Nature (Lond.) **132**, 894, 1933.
54. A. Farkas a. L. Farkas, Nature (Lond.) **133**, 139, 1934.
55. A. Farkas u. L. Farkas, Proc. Roy. Soc. (Lond.) A **144**, 16, 1934.
56. A. Farkas a. L. Farkas, I., Proc. Roy. Soc. (Lond.) A **144**, 467 1934.
57. A. Farkas, L. Farkas a. P. Harteck, II., Proc. Roy. Soc. (Lond.) A **144**, 481, 1934.
58. A. Farkas u. L. Farkas, III. Proc. Roy. Soc. (Lond.).
59. A. Farkas, L. Farkas a. E. K. Rideal IV., Proc. Roy. Soc. (Lond.).
60. A. Farkas a. L. Farkas, Naturwiss, **22**, 218, 1934.
61. A. Farkas, L. Farkas a. Yudkin, Proc. Roy. Soc. (Lond.) **115**, 373, 1934.
62. A. Farkas a. L. Farkas, J. chem. Phys. (в печати).
63. C. G. Fink, H. C Urey a. B. Lake, J. chem. Phys. **2**, 105, 1934.
64. J. S. Forster a. A. H. Snell, Nature (Lond.) **133**, 568, 1934.
65. R. H. Fowler, Proc. Cambridge philos. Soc. **30**, 225, 1934.
66. R. H. Fowler, Proc. Roy. Soc. (Lond.) A **144**, 452, 1934.
67. A. A. Frost a. H. N. Alyea, J. Am. chem. Soc. **56**. 1251, 1934.
68. R. C. Gibbs a. R. C. Williams, Phys. Rev. **45**, 221, 1934.
69. E. S. Gilfillan jr. u. M. Polanyi, Z. physik. Chem. A **166**, 255, 1933.
70. E. S. Gilfillan jr., J. Am. Chem. Soc. **56**, 406, 1934.
71. P. Goldfinger u. D. Scheepers C. R., **198**, 1916, 1934.
72. A. J. Gould a. W. Bleakney, J. Am. chem. Soc. **56**, 247, 1934.
73. J. O. Halford, L. C. Anderson a. J. R. Bates, J. Am. chem. Soc. **56**, 491, 1934.
74. N. F. Hall, E. Bowden a. T. O. Jones, J. Am. chem. Soc. **56** 750, 1934.
75. N. F. Hall a. T. O. Jones, J. Am. chem Soc. **56**, 749, 1934.
76. J. D. Hardy, E. F. Berker a. D. B. Dennison, Phys. Rev. **42**, 279, 1932.
77. G. P. Harnvell, H. D. Smith, S. N. van Voorhis a. J. B. H. Kuper, Phys. Rev. **45**, 665. 1934,
78. L. Harris, W. Jost a. R. W. Pearse, Proc. nat Acad. Sci. USA **19**, 991, 1933.
79. P. Harteck, Proc. Phys. Soc. (Lond.) **46**, 277, 1934.
80. G. Hertz, Naturwiss. **21**, 884, 1933.
81. G. Hevesy a. E. Hofer, Nature (Lond.) **133**, 495, 1934.
82. C. N. Hinshelwood, A. T. Williamson u. J. H. Wolfenden, Nature (Lond.) **133**, 836, 1934.
83. W. Holst a. E. Hulthén, Nature (Lond.) **133**, 496, 1934.
84. W. Holst a. E. Hulthén, Nature (Lond.) **133**, 796, 1934.
85. J. Horiuti a. M. Polanyi, Nature (Lond.) **132**, 819, 1933.
86. J. Horiuti a. M. Polanyi, Trans. Manchester philos. Soc.
87. J. Horiuti a. A. L. Szabo, Nature (Lond.) **133**, 327, 1934.
88. E. B. Hughes, C. K. Ingold a. C. L. Wilson, Nature (Lond.) **133**, 291, 1934.
89. E. B. Hughes, C. K. Ingold a. C. L. Wilson, J. chem. Soc. (Lond.), 1934, p. 493.
90. H. Hunt, J. chem. Phys. **2**, 106, 1934.
91. C. J. Jeppesen, Phys. Rev. **45**, 480, 1934.
92. H. D. Johnston u. D. H. Dawson, Naturwiss. **21**, 445, 1933.

93. W. H. Keesom, H. v. Dijk u. J. Haantjes, Proc. Acad. Sci. Amst. **36**, 248. 1933.
94. R. Ladenburg, Phys. Rev. **45**, 224, 1934.
95. V. K. Lamer, W. C. Eichelberger a. H. C. Urey, J. Am. chem. Soc. **56**, 248. 1934.
96. D. E. Lea, Nature (Lond.) **133**, 24, 1934.
97. G. N. Lewis, J. Am. chem. Soc. **55**, 1297, 1933.
98. G. N. Lewis, J. Amer. Chem. Soc. **55**, 3502, 1933.
99. G. N. Lewis, J. Am. Chem. Soc. **55**, 3503, 1933.
100. G. H. Lewis, Science (N. Y.) **79**, 151, 1933.
101. G. N. Lewis a. M. F. Ashley, Phys. Rev. **43**, 837, 1933.
102. G. N. Lewis a. R. E. Cornish, J. Am. chem. Soc. **55**, 2616, 1933.
103. G. N. Lewis a. T. C. Doody, J. Am. chem. Soc. **55**, 3504, 1933.
104. G. N. Lewis a. W. T. Hanson jr., J. Am. Chem. Soc. **56**, 1000, 1934.
105. W. T. Hanson jr., J. Am. chem. Soc. **56**, 1001, 1934.
106. G. N. Lewis, M. S. Livingstone a. E. O. Lawrence, Phys. Rev. **45**, 242, 1934.
107. G. N. Lewis a. D. B. Luton jr., J. Am. chem. Soc. **55**, 5061, 1933.
108. G. N. Lewis a. R. T. Mac Donald, J. chem. Phys. **1**, 341, 1933.
109. G. N. Lewis a. R. T. Mac Donald, J. Am. chem. Soc. **55**, 3057, 1933.
110. G. N. Lewis a. R. T. Mac Donald, J. Am. chem. Soc. **55**, 4730, 1933.
111. G. N. Lewis, R. T. Mac Donald a. R. W. Schultz, J. Am. chem. Soc. **56**, 494, 1934.
112. G. N. Lewis, A. R. Olson a. W. Maroney, J. Am. chem. Soc. **55**, 4731, 1933.
113. G. N. Lewis a. R. W. Schutz, J. Am. chem. Soc. **56**, 493, 1934.
114. G. N. Lewis a. P. W. Schutz, J. Am. chem. Soc. **56**, 1002, 1934.
115. Lozier, P. T. Smith a. W. Bleakney, Phys. Rev. **45**, 655, 1934.
116. D. B. Luten jr., Phys. Rev. **45**, 161, 1934.
117. L. Mayer, Science (N. Y.) **79**, 21[illegible], 1934.
118. H. W. Melville, J chem. Soc. (Lond.), 1934, p. 797.
119. E A. Moelwyn-Hughes u. K. F. Bonhoeffer, Naturwiss. **22**, 174, 1934.
120. G. N. Murphy a. H. Johnsont, Phys. Rev. **45**, 550, 1934.
121. M. L. Oliphant, Nature (Lond.) **132**, 675, 1933.
122. M. L. Oliphant, P. Harteck a. Lord Rutherford, Nature (Lond.) **133**, 413, 1934.
123. M. L. Oliphant, P. Harteck a. Lord Rutherford, Proc. Roy. Soc. (Lond.) A **144**, 692, 1934.
124. E. Pacsu, J. Am. chem. Soc. **55**, 5056, 1933.
125. E. Pacsu, J. Am. chem. Soc. **56**, 245, 1934.
126. E. Pacsu, J. Am. chem. Soc. **56**, 745. 1934.
127. M. Polanyi, Naturwiss. **21**, 316, 1933.
128. M. Polanyi, Nature (Lond.) **133**, 26, 1934.
129. I. I. Rabi, J. Kellog a. J. R. Zacharias, Phys. Rev. **45**, 761, 1934.
130. I. I. Rabi, J. Kellog a. J. R. Zacharias, Phys. Rev. **45**, 769, 1934.
131. H. M. Randall a. E. F. Barker, Bull. Am. phys. Soc. **8**, Nr. 5, 8, 1933.
132. D. H. Rank, J. chem. Phys. **1**, 750, 1933.
133. O. W. Richards, Am. J. Bot. **20**, 679, 1933.
134. D. Rittenberg, W. Bleakney a. H. C. Urey, J. chem. Phys. **2**, 48, 1934.
135. D. Rittenberg a. H. C. Urey, J. chem. Phys. **2**, 106, 1934.
136. E. K. Rolletson, J. chem. Phys. **2**, 114, 1934.
137. Lord Rutherford a. A. E. Kempton, Proc. Roy. Soc. (Lond.) A **143**, 724, 1934.

138. Lord Rutherford, Nature (Lond.) **133**, 481, 1934.
139. P. V. Selwood a. A. A. Frost, J. Am. chem. Soc., **55**, 4335, 1933.
140. S. Silverman a. J. A. Sanderson, Phys. Rev. **44**. 1032, 1933.
141. F. H. Speding, C. P. Shane a. N. Erace, Phys. Rev. **44**, 58, 1933.
142. R. S. Taylor, E. R. Caley a. H. Eyring, J. Am. chem. Soc. **55**, 4334, 1933.
143. H. S. Taylor, H. Eyring a. A. A. Forst, J. chem. Phys. **1**, 823, 1933.
144. H. S. Taylor, a. J. C. Jungers, J. Am. chem. Soc. **55**, 5057, 1933.
145. H. S. Taylor, a P. W. Selwood, J. Am. chem. Soc. **56**, 998, 1934.
146. H. S. Taylor, W. W. Swingle, H. Eyring a. A. A. Forst, J. chem. Phys. **1**, 751, 1933.
147. B. Topley a. H. Eyring, Nature (Lond.) **133**, 292, 1934.
148. B. Topley a. H. Eyring, J. Am. chem. Soc. **55**, 5058, 1933.
149. B. Topley a. H. Eyring, J. chem. Phys. **2**, 217, 1934.
150. H. C. Urey, Science (N. Y.) **78**, 566, 1933.
151. H. C. Urey, F. F. Brickwedde a. G. M. Murphy, Phys. Rev. **39**, 164, 1931.
152. H. C. Urey, F. G. Brickwedde a. G. M. Murphy, Phys. Rev. **39**, 864, 1931.
153. H. C. Urey, F. G. Brickwedde a. G. M. Murphy, Phys Rev. **40**, 1, 1932.
154. H. C. Urey, F. G. Brickwedde a. G. M. Murphy, Phys. Rev. **40**, 464, 1932.
155. H. C. Urey a. D. Rittenberg, J. chem. Phys. **1**, 137, 1933.
156. H. C. Urey a D. Price, J. chem. Phys. **2**, 300, 1934.
157. E. W. Washburn a. H. C. Urey, Proc. nat. Acad. Sci. USA **18**, 496, 1932.
158. E. W. Washburn, E. R. Smith a. M. Frandsen, Science **77**, 358, 1933.
159. E. W. Washburn, E. R. Smith a. M. Frandsen, J. chem. Phys. **1**, 288, 1934.
160. E. W. Washburn a. E. R. Smith, J. chem. Phys. **1**, 426, 1933.
161. E. W. Washburn, E. R. Smith u. M. Frandsen, J. Bur. Stand. **11**, 453, 1933.
162. E. W. Washburn a. E. R. Smith, Science (N. Y.) **79**, 188, 1934.
163. E. W. Washburn a. E. R. Smith, J. Bur. Stand. **12**, 305, 1934.
164. E. Wigner, Phys. Rev. **43**, 252, 1933.
165. R. C. Williams a. R. C. Gibbs, Phys. Rev. **44**, 325, 1933.
166. R. W. Wood, Phys. Rev. **45**, 297, 1934.
167. R. W. Wood, Phys. Rev. **45**, 732, 1934.
168. L. C. Anderson, I. O. Halford a. I. R. Bates, J. chem. Phys. **2**, 342, 1934.
169. M. Dole, J. chem. Phys. **2**, 239, 1934.
170. G. Herzberg, F. Patat a. I. W. T. Sponks, Nature (Lond.) **133**, 951, 1934.
171. R. de L. Kronig, Physica **1**, 617, 1944.
172. L. H. Reyerson a. S. Yuster, J. Am. chem. Soc. **56**, 1426, 1934.
173. K. Schwarz, L. Küchler u. H. Steiner, Z. Elektrochem. **40**, 298, 1934.