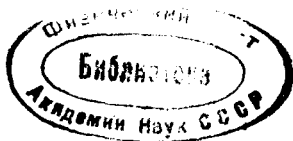


УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

Физ 101

КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ИЗОТОПА H^2 *

Г. Н. Льюис и Р. Т. Макдональд, Беркли—Калифорния

Так как опубликование успехов, достигнутых нами в получении высокой концентрации изотопа водорода, возбудило некоторый интерес к примененным нами при этом методам, то мы здесь опишем наш способ, хотя мы бы предпочли произвести сперва более детальный научный анализ различных стадий процесса, и хотя вероятно, что вскоре удастся разработать более совершенные методы добывания изотопа H^2 . Дело в том, что различие в свойствах двух изотопов водорода настолько превосходит различие в свойствах всякой другой пары изотопов, что, несмотря на очень малое количество H^2 в обыкновенном водороде, различные методы приведут к почти полному разделению H^2 и H^1 , как мы убедились из некоторых предварительных опытов.

Несколько месяцев назад, работая над разделением изотопов кислорода, мы нашли, что можно обнаружить малые изменения отношения количества изотопов в воде при помощи тщательных измерений плотности. Удельный вес образца воды можно измерить с точностью до одной миллионной, находя температуру, при которой поплавок в 10 см^3 не будет ни тонуть, ни всплывать в обыкновенной чистой воде, и находя затем температуру, при которой это равновесие будет восстановлено в нашем образце воды. При температуре примерно в 16°C изменение плотности в одну миллионную соответствует изменению температуры равновесия поплавка в $0,006^\circ$. Конечно, все образцы воды должны быть тщательно дистиллированы и освобождены от растворенного воздуха.

В то время когда мы были заняты медленным процессом концентрирования изотопов кислорода, мы поняли, что было бы гораздо интереснее и важнее получить изотоп водорода, открытый в прошлом году Юреем, Брикуэдде и Мерфи (Urey, Brickwedde and Murphy). Так как концентрация H^2 в обыкновенном водороде недавно была оценена в одну тридцатитысячную или меньше, то казалось безнадежным достигнуть такого разделения, если не применить метод фракционирования с эффективностью совершенно другого порядка величины, чем у тех методов, которые до тех пор применялись при разделении изотопов. Чем

* Journ. of. Chem. Physics 1, 341, 1933. Перев. М. Дивильковский.

больше мы изучали этот вопрос, тем более нам казалось, что такой метод можно найти; это мнение как будто подтверждалось открытием Уошберном и Юреем (Washburn and Urey) того факта, что вода в старой электролитической камере содержит заметно большее количество H^2 , чем обыкновенная вода, хотя они и не определили степени концентрации.

В нашей лаборатории стоит старая электролитическая камера, находившаяся в работе в течение четырех лет без всяких изменений, кроме иногда приливания дистиллированной воды в замену электролизированной. Мы дистиллировали часть жидкости, взятой из этой камеры, и нашли, что ее удельный вес по отношению к обыкновенной воде при той же температуре есть 1,000034. Это поразительное увеличение плотности, если оно обуславливается концентрацией изотопа H^2 , указывало бы на присутствие H^2 в количестве одной части на 3000 или в десять раз больше того количества, которое считают находящимся в обыкновенной воде.

Теория такого фракционирования проста. Если камера находится в работе достаточно долгое время, постепенно приближаясь к стационарному состоянию, причем все время подливается вода для поддержания постоянного объема, то состав электролита должен становиться постоянным. Если α представляет процентную потерю H^2 , деленную на процентную потерю H^1 , то отношение H^2 к H^1 в камере должно в конечном счете приблизиться к значению в $1/\alpha$ раз больше начального значения, и состав выделяемых газов должен приближаться к составу прибавляемой воды. Поэтому наш первый опыт, казалось бы, указывает на то, что даже если наша электролитическая камера почти достигла состояния равновесия, значение α не может быть больше, чем 0,1. Все это предполагает, что выделенные газы не содержат водяного пара. Тот факт, что водяной пар теряется в заметном количестве, еще более сокращает возможное значение α .

Вместо того чтобы подливанием воды сохранять постоянный объем электролита, мы можем допустить изменение общего количества электролита. Если обозначить через x_1 количество H^1 и через x_2 количество H^2 , то в каждой стадии процесса:

$$d \log x_2 = \alpha d \log x_1 \quad (1)$$

или, обозначая через x_1^0 и x_2^0 начальные количества,

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

Следующий наш шаг заключался в осуществлении такого метода электролиза. Некоторое количество жидкости, взятой из большой электролитической камеры, помещалось в сосуд с двумя никелевыми пластинками в качестве электродов и подвергалось электролизу током силой примерно в 15 А до тех

пор, пока объем не уменьшался приблизительно до $\frac{2}{3}$ первоначального. Затем электролит был продестиллирован: увеличение плотности относительно обыкновенной воды оказалось на 50% больше, чем раньше. Казалось, что это еще раз свидетельствует о том, что практически весь Н² остается в камере.

Эти оптимистические заключения были внезапно опрокинуты простым вычислением. Проф. Жиок (Giacqué), работавший с большой электролитической камерой, оказался в состоянии дать грубую оценку того общего количества воды, которое было прибавлено в камеру в течение четырех лет ее действия. Стало очевидным, что если считать отношение первоначальной концентрации Н² к Н¹ равным 1 к 30 000, то в камеру было прибавлено не более чем одна треть или одна четверть того количества Н², которое мы там нашли. Расхождение может быть объяснено двояко. Либо концентрация Н² в обыкновенной воде гораздо больше, чем предполагалось, либо наблюдаемое увеличение плотности обуславливалось увеличением концентрации не только водородного изотопа, но и тяжелых изотопов кислорода, присутствовавших с самого начала в значительно большем количестве.

Вскоре удалось устранить предположение о том, что происходит большое накопление тяжелого кислорода. Некоторое количество воды, полученной описанным электролитическим методом, и для которой температура равновесия поплавка была на 0,31° выше температуры равновесия, соответствующей обыкновенной воде, перегонялось таким образом, что пар проходил над нагретой железной ватой, где часть пара обращалась в водород. Газы проходили далее в холодильник, из которого вода возвращалась в перегонный куб, тогда как водород проходил дальше в трубку, содержащую нагретую окись меди, где он опять обращался в воду и сгущался. После окончания этого процесса, струя водорода пропусклась через раскаленную окись железа, отчего получался второй образец воды, весь кислород которой происходил от первоначальной воды, как и весь водород первого образца. Оказалось, что второй образец имел плотность обыкновенной воды, тогда как первый, весь водород которого происходил от исследуемой воды, опять показывал различие в 0,31° для температуры равновесия поплавка.

Нам таким образом пришлось сделать заключение, что концентрация Н² в обыкновенной воде гораздо выше обычной оценки, и скорее подходит к значению 1:4500, предсказанному сперва Берджем и Менцелем из расхождений в атомном весе водорода. Наш электролитический эксперимент может теперь получить объяснение, если принять, во-первых, что отношение Н² к Н¹ в выделившемся из камеры водороде выше, чем мы предполагали, и во-вторых, что при вычислении концентрации из плотности нужно внести поправку на заметную разницу между плотностями обыкновенной воды и чистой Н¹Н¹О. Хотя

эти новые заключения указывают на меньшую эффективность электролитического разделения, — это частично компенсируется более высокой начальной концентрацией H^2 .

Мы поэтому немедленно приступили к приведению при помощи электролиза 10 л воды, взятой из большой электролитической камеры, к 1 см³ или меньше. Восемь параллельных никелевых пластинок, каждая площадью в 55 см², были помещены в большую стеклянную трубу и присоединены попеременно к положительному и отрицательному вводам, сделанным также из никеля. В трубу была помещена медная катушка, через которую пропускалась для охлаждения вода. Применялся ток силой в 250 А, уменьшавшийся затем в последних стадиях электролиза, когда объем электролита становился малым. Во избежание слишком большой концентрации электролита в конце процесса, мы пользовались 1 л щелочи 5М из большой электролитической камеры и 9 л воды от перегонки той же жидкости.

Через пять или шесть дней объем электролита был приведен к 1 л. Тогда 90% его было помещено в ванну при 0° С, где через него пропускался CO_2 до тех пор, пока вся щелочь не превратилась в обыкновенный Na_2CO_3 ; индикатором служил индигокармин. Этот раствор затем дистиллировался в медном котле, который можно было нагреть достаточно для того, чтобы выделилась вся кристаллизационная вода. Полученные таким образом 900 см³, вместе со 100 см³ щелочного раствора, оставленного от предыдущего электролиза, помещались в меньшую, но аналогично устроенную камеру, и электролизировались до объема приблизительно 100 см³. Это, в свою очередь, применением той же процедуры приводилось электролизом к объему 10 см³ в третьей, еще меньшей камере. В четвертой, очень малой камере, помещенной для охлаждения в ледяную воду (вместо применения охлаждающей катушки) объем электролита приводился к немного большему 0,5 см³. Полученная жидкость, после пропускания CO_2 , дистиллировалась в вакууме в маленький сосуд. Удельный вес полученной таким образом воды, измеренный посредством маленького пикнометра, оказался 1,035; другими словами, 31,5% всего водорода в этой воде есть H^2 .

В следующей серии опытов были внесены изменения в первом и последнем электролитическом концентраторах. В первом стеклянный цилиндр емкостью в 10 л был заменен цилиндром в 20 л из монокристаллического металла с наружным охлаждением, и ток был доведен до 400 А. В последнем концентраторе было устроено приспособление для уловления выделяющихся газов. Эти газы затем воссоединялись на платинированном асбесте в воду, содержащую несколько процентов H^2 .

В этом втором опыте при концентрировании от 20 л до 0,5 см³, мы получили воду с удельным весом 1,073. Соответственно 65,7% водорода в этой воде есть H^2 .

Хотя предыдущий опыт убедительно показал, что в процессе электролиза не происходит большого изменения в отношении кислородных изотопов, и хотя спектральный анализ показал, что водород, полученный из нашего образца воды, содержит более 50% Н², все же нужно сделать еще две вещи, раньше чем мы сможем с уверенностью судить о составе, исходя из плотности. Первое, нужно подвергнуть эту воду описанному выше процессу, чтобы освободить ее от кислорода, в котором отношение изотопов могло измениться, и второе, надо доказать, что плотность меняется линейно с составом. Эти два опыта еще не окончены.

Во всем процессе концентрирования мы старались придерживаться с возможной точностью условий нашей большой коммерческой камеры, до тех пор пока мы не могли определить — теоретически или экспериментально — наилучшие условия для электролитического разделения. Поэтому все наши электроды и вводы были сделаны из чистого никеля. Тем не менее, во время опытов медь переносилась от катушки охлаждения вследствие паразитных токов, и мы подозревали, что отложение меди могло слегка уменьшить эффективность электролитического разделения, но пока у нас нет доказательств этого. Мы старались удерживать во время электролиза температуру ниже 35°С, главным образом, во избежание, потери воды испарением, но также частично и потому, что казалось вероятным, что эффективность разделения будет выше при низких температурах. Однако здесь опять мы не приложили систематических усилий для доказательства этого.

Мы постарались определить эффективность электролитического разделения, измеряя плотность воды при различных стадиях концентрирования. Хотя и были отдельные отклонения, все результаты хорошо согласуются с предположением, что значение в уравнении (1) есть 0,20. Другими словами, при равных условиях выделяется в пять раз больше Н¹, чем Н².

Согласно этой цифре, если привести электролизом воду, содержащую 65,7% Н², к одной четверти своего объема, она будет содержать 99% Н². Однако мы отложим этот опыт до тех пор, пока не будем иметь в своем распоряжении большее количество тяжелой воды.

Пока еще немного можно сказать о теории электролитического фракционирования. Ясно, что в условиях наших опытов существует различие в электрической поляризации двух изотопов у катода, величиной в четыре сотых вольта. Принимая, что это различие представляет, главным образом, различие в прочих условиях, скорее чем различие в истинных электродных потенциалах, трудно угадать, какая его часть имеет причиной различие в подвижности двух водородных ионов, различие в скоростях диффузии двух сортов атомов через никелевую поверхность, и различие в скорости рекомбинации

атомов. Эти вопросы теперь подвергаются исследованию. Кроме того, проф. Гейровский (Heugovsky) намерен произвести прямые определения различия в разностях потенциалов для двух изотопов.

В заключение оценим количество тяжелого изотопа водорода, содержащееся в обыкновенной воде, подразумевая, что образцы из различных источников могут сильно отличаться. Существуют два простых пути для произведения этой оценки. Последовательным электролизом, собирая и воссоединяя выделившиеся газы, мы можем приблизиться к получению чистой $\text{H}^1\text{H}^1\text{O}$ и найти разность плотностей между ней и обыкновенной водой. С другой стороны, мы можем концентрировать обыкновенную воду в электролитической камере известной эффективности и определить увеличение плотности. Предварительные измерения обоими методами показывают, что в городе Беркли (Калифорния) вода содержит одну часть H^2 приблизительно на 6500 частей H^1 .
