1934 г. Т. XIV, вып. 5

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

Фи101

ДИСКУССИЯ О ТЯЖЕЛОМ ВОДОРОДЕ *

(Состоявшаяся в Лондонском королевском обществе)

Лорд Рёзерфорд. В истории физики очень часто случается, что новое открытие, которое сначала представляется имеющим только чисто научный интерес, в конце концов находит себе полезные практические применения. Это положение можно хорошо иллюстрировать открытием в атмосфере редких газов — неона и аргона, которые в большом количестве используются теперь для промышленных целей. Фундаментальное открытие 1919 г. об изотопическом составе большинства наших элементов, которым мы главным образом обязаны Астону, на первый взгляд представлялось имеющим чисто научное значение, однако из сегодняшней дискуссии мы увидим, что это открытие сможет через некоторое время иметь и разнообразные практические применения во многих направлениях.

Едва ли необходимо подробно разбирать историю открытия и отделения тяжелого водорода. Обнаружение того, что кислород не является простым элементом, а содержит небольшие количества изотопов с массами 17 и 18, дало указание на малое расхождение, составляющее 2 части на 10 000, между измерениями отношения между массами водорода и кислорода, сделанными Астоном, и того же отношения, найденного прямыми физическими и химическими методами.

Бердж и Менцель пришли к заключению, что это расхождение может происходить от наличия в обычном водороде изотопа с массой 2. Это предположение побудило Юрея, Брикведде и Мерфи попытаться установить существование H^2 прямыми оптическими методами. Их эксперименты увенчались успехом, показав слабые следы H^2, количество которого по отношению к изотопу H^1 первоначально было оценено как 1 : 4 000. Было найдено, что длина волны α-линии H^2 на 1,79 Å меньше, чем для H^1, что очень хорошо сходится с теоретическим значением этой разности длин волн, которое нужно было ожидать для изотопа водорода массы 2. Масса нового изотопа была измерена и непосредственно Бэйнбриджем при помощи видоизмененного масс-спектрографа и оказалась

* Proc. Roy. Soc. A, 144, № 851, 1, 1934. Пер. В. И. Черняева.

Академия Наук СССР
Физический Инст
БИБЛИОТЕКА

равной 2,0136, т. е. слегка меньше, чем масса молекулы обычного водорода, которая в шкале O = 16 составляет 2,0156.

Мы не имеем данных о точной структуре H^2 и не знаем, можно ли рассматривать ее как простую частицу или она построена из двух или более составных частей. Сначала естественно было предположить, что ядро H^2 может состоять из двух протонов и отрицательного электрона, но последовавшее затем открытие нейтрона указало на то, что скорее это ядро представляет собой тесную комбинацию нейтрона и протона. Принимая значение Чадвика для массы нейтрона — 1,0067, получаем сумму масс протона и нейтрона равной 2,0145, в то время как масса ядра H^2 равна 2,0136, т. е. немного меньше, что указывает на то, что энергия связи комбинации нейтрон-протон меньше, чем миллион вольт. Если бы это было так, то следовало бы ожидать, что ядро H^2 должно расщепляться при столкновении с быстрой α-частицей. Совместно с Кемптоном для проверки этого я проделал опыты, но не был в состоянии с какой-либо определенностью установить присутствие нейтронов при бомбардировке тяжелой воды α-частицами полония. Если даже при этом и получались нейтроны, то их число было наверняка меньше чем 1% от числа нейтронов, получающихся из бериллиевой пластинки при тех же условиях. Если при этом и происходит расщепление H^2 с излучением нейтрона, то оно должно случаться очень редко по сравнению с числом возможных столкновений между α-частицами и ядрами H^2.

Интересно отметить здесь заключение, сделанное Лауренсом. В своих опытах по бомбардировке различных веществ ионами H^2 большой скорости он установил, что из некоторых элементов при этом получается группа протонов почти одной и той же скорости для всех них. Для объяснения этого он предположил, что ядро H^2 разбивается при этом на нейтрон и протон либо в бомбардируемом ядре, либо в сильном поле в соседстве с ним. Из соображений сохранения энергии необходимо предположить в этом случае, что масса нейтрона значительно меньше, чем найденная Чадвиком, и составляет 1,0006, вместо 1,0067. С этой точки зрения ядро H^2 содержит запас энергии, соответствующий приблизительно 5 млн. V, который иногда освобождается при ядерных столкновениях. Для установления справедливости этих соображений требуются дальнейшие опыты.

Для меня представляло, кроме того, интерес установить, одинаковы ли силовые поля вблизи ядер H^1 и H^2. Для этого я пытался сравнить между собой распределение по скоростям атомов отдачи H^1 и H^2, получающихся при прохождении α-частиц через обычный и тяжелый водород соответственно. В то время как частицы отдачи H^2, как и следует ожидать, проходили путь слегка больший, чем частицы H^1, в первом приближении число и распределение атомов отдачи было в обоих случаях почти одно и то же. Ввиду того, что при тесном соударении α-частицы и ядра H^2 приближаются друг к другу до расстояний порядка 10^{-12} *см*, эти результаты указывают,

что рассеивающие поля для H^1 и H^2 ядер с большой точностью одинаковы даже до этих чрезвычайно малых расстояний.

Известных успехов по концентрации H^2 первоначально добились при разделении жидкого водорода. Уошбэрн и Юрей заметили, что в старых электролизных сосудах H^2 находится в большей концентрации, и нашли, что в электролизном остатке происходит быстрое увеличение содержания H^2.

Этим методом для получения концентрированных порций тяжелой воды в широких размерах воспользовались впервые Льюис и Макдональд из Калифорнийского университета. Они таким путем смогли получить количества тяжелой воды порядка нескольких сот кубических сантиметров, практически в чистом состоянии. Авторы заключили, что в обычном водороде нормально один атом H^2 приходится на 6500 атомов H^1. Льюис и его сотрудники нашли, что плотность этой новой воды приблизительно на 11% выше плотности обычной воды, точка замерзания ее равна 3,8° С, а точка кипения 101,42° С. Тяжелая вода имеет максимальную плотность, как было установлено, при 11,6° С вместо 4° С для нормальной воды. Интересно также упомянуть еще об одном методе концентрации, а именно о методе чистой диффузии. Герц сообщил мне, что ему удалось получить в чистом виде в малом количестве новый изотоп при применении своего усовершенствованного метода диффузии к обычному водороду. Он утверждает, что он получил при этом настолько чистый тяжелый водород, что не смог в его спектре обнаружить α-линию обычного водорода. Я не буду дальше говорить о практических методах разделения, так как надеюсь, что о способах получения тяжелой воды расскажет вам Гартек, которым была приготовлена в Кэвендишевской лаборатории порция новой воды приблизительно в 25 *см*³ для опытов по превращению материи.

Очевидно, что это новое открытие дает широкое и важное поле работы, но я представлю моим коллегам-химикам иметь дело с этим вопросом. Вследствие большей массы H^2 следует ожидать, что скорость диффузии и скорости химических реакций будут другими в том случае, если H^1 заменить тяжелым водородом, а также и соединения, образованные с новым изотопом, в некоторых случаях должны проявлять свойства, довольно отличные от свойств соединений нормального водорода. Точно так же это новое открытие ставит ряд интересных вопросов о действии тяжелой воды на нормальное течение физических и химических процессов в животном и растительном мире. Некоторое количество сведений об этой интересной стороне вопроса уже получено.

Для меня большой интерес представляет еще один вопрос, к которому я и хочу обратиться, а именно, вопрос об использовании ядра H^2 как быстрого снаряда для изучения превращения элементов. Счастливым совпадением явилось то, что, пока Льюис приготовлял концентрированные порции H^2, Лоуренс из того же университета работал над своим остроумным прибором для получения ионов большой скорости, соответствующей энергии более чем миллиона вольт.

Лоуренс нашел, что ионы H^2 большой скорости часто являются значительно более эффективными, чем протоны равной энергии в качестве средства для превращения некоторых элементов. Например, если бомбардировать литий ионами H^2, то испускаются α-частицы скорости, значительно превышающей скорость наиболее быстрых α-частиц из радиоактивных веществ. Теперь нам ясно, что частица H^2 иногда проникает в ядро лития массы 6, а получившееся при этом ядро распадается затем на две α-частицы, разлетающиеся друг от друга в почти противоположных направлениях. Правильность этого предположения прекрасно подтверждается фотографиями следов α-частиц в камере Вильсона, полученными Ди и Уолтоном. Действие H^2 на изотоп массы 7 еще более сложно, так как Олифант и я наблюдали, что при этом освобождаются α-частицы широкого интервала скоростей. В этом случае, повидимому, захватывание ядром лития массы 7 ядра H^2 ведет к распадению всей системы на две α-частицы и один нейтрон. Согласно нашей оценке максимальная энергия выбрасываемого нейтрона может достигать 15 млн. V. Это заключение подтвердилось установленным нами фактом, что нейтроны могут быть обнаружены в количествах, соответствующих этому виду превращения при пользовании H^2-частицами с энергией около 200 тыс. V. Лауритсен нашел, что обильное излучение нейтронов может быть получено при бомбардировке бериллия частицами H^2, а Лоуренс получил большое число их из лития, хотя он склонен думать, что большая часть нейтронов, наблюдавшихся при его опытах, происходила от распадения ядра H^2 на нейтрон и протон.

Как уже упоминалось, Лоуренс наблюдал, что H^2-бомбардировка приводит к излучению одной или большего числа групп быстрых протонов из некоторых элементов. Эти наблюдения были подтверждены Коккрофтом и Уолтоном для некоторых легких элементов: Li, C и Fe при использовании H^2-частиц энергии порядка 500 тыс. V; но им не удалось наблюдать групп протонов от Cu и Au. Вообще, повидимому, H^2-частица исключительно эффективна в смысле причины превращения многих элементов и приводит к освобождению у большого числа веществ как α-частиц, так и протонов и нейтронов. Нет сомнения, что этот новый снаряд, так же как и протон, окажет большую услугу в изучении процессов, имеющих место при превращении элементов, что даст нам дальнейшие важные сведения о структуре ядра.

Очевидно, что этот новый изотоп, который может быть так легко получен в достаточных количествах в чистом состоянии, имеет настолько большое значение для науки, что желательно дать ему определенное имя. Юрей предложил для нового изотопа название „дейтерий“ (deuterium). Важно, кроме того, дать подходящее название и для ядра H^2 не только как для снаряда, служащего для бомбардировки атомов, но также как и для возможной составной части атомных ядер. Льюис предложил для этого ядра название „дейтон“ (deuton) или „дейтрон“ (deuteron). Хотя все мы сознаем,

что человек, открывший новое вещество, имеет наибольшее право дать этому веществу определенное имя, но вопрос об удобной номенклатуре в этом случае настолько важен для ученых, что он заслуживает внимательного обсуждения. Хотя название „дейтон" в некоторых отношениях и пригодно, однако в разговоре его можно спутать с нейтроном, а это затруднение еще углубляется недавним открытием, что нейтроны часто освобождаются при бомбардировке элементов дейтонами. В совещаниях с некоторыми моими коллегами как физиками, так и химиками, несколько раньше, чем эти названия были опубликованы, известное признание заслужили имена „диплоген" (diplogen) (διπλόος — двойной) для тяжелого водорода и „диплон" (diplon) для его ядра. Какого бы взгляда на этот вопрос не придерживаться, важно, чтобы новый изотоп имел определенный приданный ему символ, и символ D кажется для этой цели удобным.

В моем кратком вступлении я не касался большого числа интересных вопросов, которые, я надеюсь, привлекут внимание последующих ораторов.

Председатель. Я думаю, что хорошо было бы, если бы каждый выступающий высказал свое мнение по вопросу о названиях; полезным было бы иметь коллективное мнение всех берущих слово.

Н. В. Сиджвик (N. V. Sidgwick). Я хотел бы, в согласии с пожеланиями председателя, выразить очень сильную поддержку терминологии, предложенной Лордом Рёзерфордом. Я не сказал бы, что возражение, которое он выставляет против названия „дейтрон" по причине его сходности с „нейтроном", было так уж несущественно; от лиц, бывших на собрании Американского химического общества в Чикаго этим летом, я слышал, что они действительно испытывали большие затруднения в определении того, сказал ли оратор „нейтрон" или „дейтрон". Нужно ясно представлять себе, что этот случай не похож на открытие какой-либо редкой земли. Для любого из нас неважно, как назвать № 61, так как с такими веществами мы редко имеем дело; однако изотоп водорода становится одним из наиболее важных веществ в будущем развитии химии.

Названия, предложенные Лордом Рёзерфордом, дают нам как раз то, в чем мы нуждаемся. Во-первых, они дают нам соотношение между ядрами нового и старого изотопов; действительно, значительно более разумно называть это ядро „двойным", чем „вторым", так как относительно него интересно не то, что это вторая по легкости частица, ведь это дело того, как условиться, и можно, например, сказать, что первая частица есть протон, а вторая — частица с атомным номером 2. Для нас интересно то, что эта частица двойная по отношению к первой, и это соображение является причиной предлагаемого лордом Рёзерфордом названия. Затем вы имеете соотношение между частицей и атомом как целого, который назван „диплогеном", что значит то, из чего диплон получается; а единственный путь получения этой частицы есть получение ее из атома

изотопа, кроме того, „диплоген“ выражает очевидную аналогию с водородом (hydrogen), что является наиболее примечательным. „Дейтий“ (deutium), „дейтерий“ (deuterium) или „дейтероний“ (deuterionium) не указывают на отношение к водороду. Более того, если брать соединения, как, например, CH_3D и $C_6H_4D_2$, то совсем просто называть их диплометаном или диплобензолом; если же называть их дейтерометаном или дидейтеробензолом, то нужно вспомнить, что приставка deutero является самостоятельной приставкой в научной терминологии и означает не „содержащий дейтерий“, а попросту „второй“.

Меня просили сказать что-либо о химической стороне дела, и я сделаю это как можно более кратко. Я хочу поговорить о том, каковы должны быть ожидаемые свойства веществ, образованных из этого нового элемента, по сравнению со свойствами веществ, получаемых из водорода, и в каких направлениях нужно ожидать, что исследования нового вещества приведут к приобретению новых знаний.

Следует ожидать, что атомный объем нового элемента очень близок к атомному объему водорода, точно так же как, поскольку нам это известно, и изотопы свинца имеют одинаковый атомный объем. Более того, раз атомные объемы практически одинаковы, а атомный номер один и тот же, то обычные физические свойства вещества, приготовленного из этого элемента, только слегка должны отличаться от свойств вещества, приготовленного из обычного водорода. Это, во-первых.

Во-вторых, как было показано Юреем и Риттенбергом на основе теоретической физики, постоянная равновесия для реакций, в которых принимает участие новый изотоп, не в точности такая же, как для реакций, в которых участвует старый водород. Разница составляет вряд ли больше 50%: так для реакции $H_2 + J_2 = 2HJ$ они нашли разницу в 20%.

Это относится к реакциям, происходящим при обычных температурах; если вы будете производить их при абсолютном нуле, то эта разность должна возрасти до бесконечности, но при обычных температурах вы можете ожидать лишь довольно небольшого различия. К этому относится уже установленный Льюисом экспериментальный факт, что максимум плотности D_2O лежит у 11,6 °C, в то время как для обычной воды он лежит у 4° C. Мы все представляем себе, конечно, что вода в некотором температурном интервале вблизи точки замерзания состоит из различных полимеров того или другого вида и что аномальное изменение плотности вблизи точки замерзания обязано этому факту. Очевидно теперь, что, так как D_2O имеет температуру максимальной плотности, отличную от обычной воды, то равновесие между этими полимерами или же между различными состояниями воды различно для этих двух веществ. Поэтому — и это, я думаю, не всегда замечают — наблюденные различия в физических свойствах тяжелой и легкой воды, т. е. разность в 3,8° в точке замерзания и в 1,4° в точке кипения, около $^1/_2$% в молекулярном объеме и около 1% в молекулярной рефракции,

не являются нормальными различиями, которые следовало бы ожидать, но больше, чем нормальные, вследствие отличий в равновесии этих веществ. Эти отличия больше, чем вы можете ожидать, например, для несходных веществ, как бензол и гексадиплобензол.

Следующее, что мы должны ожидать, это то, что скорости реакций нового водорода должны быть меньше, чем скорости реакций старого, и на величину, которая легко может вести к отношению 5 : 1 в константах скоростей реакций; а в исключительных случаях эти различия могут быть и значительно больше. Очевидно, что это очень важно, так как существует много реакций, в частности в органической химии, в которых предметом спора является вопрос о том, принимает ли в них участие атом водорода. Если вы сможете заменить один из атомов водорода атомом диплогена и измерить скорость, то это должно дать вам указание на то, принимает ли участие атом водорода в этой реакции, либо на то, достаточно ли медленна реакция, в которой атом водорода участвует, чтобы влиять на скорость общей реакции.

С другой стороны, открытие этого нового изотопа позволяет нам отметить атомы водорода в соединении способом, очень похожим на тот, которым Хевеши и Панет отмечали атомы при помощи радиоактивных изотопов, смешанных с другими не радиоактивными изотопами тех же элементов. Однако мы обладаем здесь тем огромным преимуществом, что, в то время как они по необходимости должны были ограничиваться изотопами наиболее тяжелых элементов, которые составляют часть только очень малого количества молекул, мы теперь можем то же проделать с водородом, который является составной частью большего числа химических соединений, чем любой другой элемент.

Отсюда проистекают разнообразнейшие применения. Одно из них состоит в определении того, насколько охотно водород вступает в реакцию при обычных соединениях. Бонгеффер уже показал, что если растворять сахар в тяжелой воде и дать ему кристаллизоваться, то достигается перераспределение, а именно, почти равное разделение атомов тяжелого изотопа между водой и гидроксильными группами сахара, но что в таких условиях не происходит замещения водорода в C — H-группах сахара. Сахар, главным образом, состоит из H — O — C — H-групп; при этом одна часть может меняться водородом с водой, а другая совершенно не может. Кроме того, Поланьи установил, что газ DH реагирует с водой в присутствии катализатора — черненой платины. Понятно, что желательным является продолжать исследования этого рода, так как они должны пролить много света на природу происходящих здесь процессов. В частности, важно установить, насколько влияет на готовность водорода подвергаться такому замещению, во-первых, природа атомов, с которыми он соединяется, и во-вторых, — что также является чрезвычайно важным — природа других групп в той же самой молекуле. Это должно дать очень много сведений о природе химических реакций.

В качестве еще одного примера я могу упомянуть о вопросе, относящемся к электролитическому увеличению концентрации. Всякому, кто следил за литературой по данному вопросу, должно быть очевидным, что если мы узнаем действительное различие условий процесса, то это знание прольет много света на интимную природу самих этих электролитических процессов.

Я только попытался показать некоторые из направлений, в которых мы можем ожидать, что новый реагент имеет ценность, но наиболее важные услуги он окажет науке в таких областях, о которых мы теперь и не подозреваем.

Ф. В. Астон. Я хочу остановиться только на двух пунктах. Во-первых, я хотел бы подчеркнуть, какое малое расхождение в цифрах сделало возможным открытие этого элемента. Измерение атомного веса водорода химическими и физическими методами, как вы знаете, дает, по сравнению с $O = 16$, число 1,00777, а когда я сравнивал массы водорода 1 и кислорода 16, я получил 1,00778, причем это измерение производилось через посредство гелия, а поэтому могло заключать накопленную ошибку. Я пользовался при этом методом изменения электрического поля. Сравнивая между собой O^{8}* с He^{4}, я мог пользоваться малым изменением поля, так как я имел возможность пользоваться атомом углерода как точкой отметки между ними, и изменял поле только на 33%; но для He^{4} и H^{2} я должен был изменять поле на 100%, и если тут имела место какая-либо систематическая ошибка, то для двух этих измерений вместе она могла быть очень серьезной. Я оценил возможную ошибку всего измерения, как 1,5 части на 10 000, но думал, что она значительно меньше.

Существует три совершенно различных измерения: химический атомный вес, изотопический вес и изобилие редких изотопов кислорода, установленное оптическими спектроскопическими наблюдениями. Накопленная ошибка этих трех экспериментов, в одном из которых она может быть принята равной 1,5 на 10 000, должна быть меньше чем 2 на 10 000 для того, чтобы доказать существование тяжелого водорода. Я думаю, что Юрея можно поздравить как храброго экспериментатора, взявшегося за задачу при наличии таких исключительно малых различий, из которых нужно было исходить.

Вторым пунктом является вопрос о номенклатуре, который я считаю чрезвычайно важным. В июне прошлого года я был на собрании в Чикаго, на котором присутствовали Юрей и Лауренс. В то время я имел разговор с профессором Бором, и он сперва, конечно, настаивал на том, чтобы новый изотоп называть водородом; он говорил, что это не новый элемент; этот элемент имеет атомный номер 1, а потому является водородом. Я согласен, что

---

* O^{8} обозначает дважды положительно ионизованный кислород O^{++}, который, как известно, дает в масс-спектрографе линию, соответствующую атому массы в два раза меньшей, чем масса кислорода, и с единичным зарядом. *В. Ч.*

это так, но совершенно невозможно развивать химию этого вещества без нового имени для него, и на этом собрании я заметил профессору Юрею, что хотя традиция позволяет именно открывшему давать имя своему открытию, но это, конечно, не гарантирует того, что это имя будет употреблять и широкая публика. Мы все знаем, например, историю „корпускулы", а для совсем последних лет характерным является такое изменение в смысле слова „изотоп", что едва ли его автор мог об этом догадаться. Мое собственное слово „масс-спектрограф" также изменилось. Я думаю, что мы должны иметь слово насколько возможно более полезное, и я поэтому целиком поддерживаю предложенные лордом Рёзерфордом названия „диллоген" и „диплон".

П. Гартек. Прежде всего я хотел бы показать вам два эксперимента, иллюстрирующие разницу в давлении пара обычной и тяжелой воды и различные точки плавления нормального и тяжелого льда. Согласно Льюису и Макдональду давление пара тяжелой воды меньше, чем нормальной: при 25° С оно на 12% меньше, а при 60° С примерно на 8% меньше. Нормальная вода при комнатной температуре имеет давление пара около 24 *мм*, а тяжелая около 21 *мм* — разница в 3 *мм*. При 60° давление пара тяжелой воды составляет 138 *мм* против 150 *мм* для нормальной воды. Я могу показать вам это различие в давлении пара при помощи диференциального манометра. У меня имеется здесь U-образная трубка, содержащая ртуть; в одном колене ее находится небольшое количество тяжелой воды, в другом — немного с нормальной; на одной стороне пары создает тяжелая вода, а на другом обычная, и вы замечаете при комнатной температуре разницу уровней в 3 *мм*. При увеличении температуры разность будет увеличиваться. У меня имеется другой прибор того же типа, который я погружаю в горячую воду, и вы можете видеть, какой большой стала в результате этого разность уровней.

Второй опыт иллюстрирует различие в точках плавления. Нормальная вода имеет точку замерзания при 0° С, а тяжелая вода, согласно Льюису и Макдональду, — 3,8° С. Я имею две трубки, в одной из которых находится белая бусина, а в другой голубая. Обе они помещаются в сосуд, температура которого была приблизительно 1° С, и вы видите, что тяжелая вода все еще имеет форму льда, в то время как нормальная вода растаяла.

Я хочу теперь сделать некоторые замечания по поводу приготовления тяжелой воды.

Льюис и Макдональд * описали приготовление тяжелого водорода при помощи электролиза щелочного раствора с никелевыми электродами. Они не дали деталей экспериментальных методов. Однако нужно соблюдать некоторые предосторожности для того, чтобы обогащение тяжелого водорода (H^2) шло удовлетворительно. Эта статья дает описание удобного метода работы. Большую помощь

* J. Chem. Phys., 1, 341, 1933.

в деле разработки методики оказала возможность исследовать слегка обогащенные порции воды в приборе Олифанта и Рёзерфорда *, в котором литий бомбардируется ионами водорода. Наблюдавшиеся длиннопробежные α-частицы освобождались при столкновениях с H^2 по уравнению:

$$H^2 + Li^6 = 2He^4 \text{ (пробег 13 } см\text{)}.$$

Количество тяжелого водорода в обычной воде дает измеримое число расщепляющихся частиц, что представляет собой быстрый метод определения количества H^2 при слабых его концентрациях.

Таким образом было исследовано около 60 порций обогащенного водорода, приготовленных при помощи электролиза обычной воды при различных экспериментальных условиях. Когда была развита методика, концентрация H^2 определялась путем измерений плотности.

Электролитические ячейки были приготовлены из никеля производства Mond Nickel Co. Ячейки были тщательно спаяны на внешней стороне, так что практически места спая не входили в соприкосновение с электролитом.

Электролиз начинался с $^1/_2$% NaOH. При пользовании током от 150 до 200 A и водяным охлаждением приблизительно при 10° C температура электролита не поднималась выше 25° C; грязь и органические соединения должны быть тщательно удалены. Влажная поверхность очищалась стеклянной бумагой и железной шерстью, и немедленно начинался электролиз.

Больше чем 25 электролизов были проведены по такому способу в четырех различных ячейках без всяких неудач. Так как начальная концентрация щелочи была очень мала, то можно было электролизовать воду до достижения $^1/_{20}$ или $^1/_{30}$ начального объема. Затем раствор нейтрализовался при помощи CO_2 и вода дестиллировалась по способу, описанному Льюисом и Макдональдом.

Эффективность электролиза, повидимому, не зависит от концентрации щелочи в широких пределах. Никакого определенного увеличения эффективности не было замечено при увеличении плотности тока, если только эта плотность была больше 0,6 A/*см*^{2}. Зависимость электролиза от температуры не была исследована вследствие того, что всегда нужно было работать с низкими температурами, чтобы испарение было мало.

Если электроды тщательно очищены, то эффективность с самого начала принимает свое полное значение.

Когда концентрация H^2 доходила до 12%, смесь кислорода и водорода, идущая из ячеек, сжигалась в воду, чтобы избежать потерь.

---

* Oliphant and Rutherford, Proc. Roy. Soc., A, **141**, 359, 1933. Oliphant, Kinsey and Rutherford, Proc. Roy. Soc. A, **141**, 722, 1933.

N	V_a $см^3$	$V_в$ $см^3$	$V_a/V_в$	% H^2_a	% $H^2_в$
1	3 000	300	10	0,33	2,3
6	3 000	100	30	0,33	5,3
15	40	1	40	12,2	100
23	2 500	22,5	110	0,48	27
26	120	6	20	12	91,5

В ходе этих опытов мы получили обогащенные порции тяжелой воды, содержащие от 30 до 90% тяжелого водорода, что в общей сложности соответствует 25 $см^3$ чистой тяжелой воды.

Ф. Содди. За ту путаницу, которая с 1927 г. возникла между химической и физической (положительные лучи) единицами атомных масс, ответственно, я думаю, спорное применение к тяжелому водороду и другим веществам, обнаруживаемым лишь при помощи полосатых спектров, хорошо понимаемого теперь термина „изотоп". Понятие о химически неразделимых видоизменениях одного и того же элемента, появившееся в 1907—1910 гг., имеет свою основу в абсолютном химическом тождестве некоторых радиоактивных элементов различных масс и разного происхождения. Это тождество следовало из закона смещения при радиоактивных превращениях, появившегося в своей окончательной форме уже в 1913 г., критическая оценка которого основывалась главным образом на работах Александра Флека в моей лаборатории в Глазго. Двойное и одиночное смещение места в противоположных направлениях по периодической таблице, происходящее при испускании из распадающегося атома α- или β-луча, соответственно послужило причиной введения слова „изотоп". Для меня это слово было, и до сих пор является, кратким обозначением отдельных индивидуумов группы из двух или более химически тождественных элементов, существующих в постоянной естественной пропорции и разделимых только при помощи некоторых физических методов, которые непосредственно зависят от масс, а следовательно, от скоростей молекул.

По крайней мере в стране, где оно возникло, это независимое экспериментальное понятие химии всегда затемнялось более современным представлением ядерного атома Рёзерфорда и Бора и понятием об атомном номере ван-дер-Брока, после экспериментального определения последнего из спектров рентгеновых лучей Мозлеем, в конце концов для всех элементов за исключением элементов первого короткого периода. Метод положительных лучей Томсона, применение Астоном понятия об изотопии к нерадиоактивным элементам и его открытие правила целых чисел являются теперь лучшими подтверждениями верности самого понятия, появившегося в узкой области химии радиоактивных элементов, и в частности подтверждают постоянство естественного соотношения. Некоторым единственным исключением по отношению ко второму кри-

терию, постоянству естественного соотношения изотопов, является бор, исследованный Бриско и др., который, как указал Астон, более легко может быть разделен такими физическими процессами, как диффузия *.

До 1929 г. химические и физические методы определения атомных весов вели к наиболее удовлетворительному согласию для четырех элементов, включающих кислород, которые, как установил Астон при помощи масс-спектрографа, были „чистыми“ и для которых возможно определять атомный вес с очень большой точностью. Так, по отношению к кислороду 16 химические и физические (масс-спектры) значения были следующие:

азот	14,008	и	14,008
углерод	12,0025	и	12,0036
водород	1,00777	и	1,00777

Затем, в 1929 г. из рассмотрения полосатых спектров было заключено о существовании малых количеств изотопов O^{18} и O^{17}. Если это действительно изотопы в первоначальном смысле этого слова, то их наличие требует существования в почти в точности равных пропорциях и соответственных изотопов у трех остальных элементов, и как будто бы достаточно достоверно можно сказать, что полосатые спектры указали на существование также и N^{15}, C^{13} и H^2.

Прежде всего, а это сегодня не было отмечено, тяжелый водород как будто бы не существует в количестве достаточном для того, чтобы опять можно было восстановить согласие между химическими и физическими числами. Мне кажется, Астон приписывает относительным количествам двух изотопов отношение 35 000 : 1, а лорд Рёзерфорд дал сегодня отношение, равное половине этого**.

Лорд Рёзерфорд. Я сказал 6 500.

Ф. Содди. Во всяком случае отношение в 6 000 требуется для того, чтобы получить опять верные значения атомных весов, а как такие пропорции могут быть определены, мне очень трудно представить себе. Я думаю, что эти изотопы существуют лишь в воображении исследователей, бессознательно, конечно, влияющих на результат попыток найти причину кажущегося расхождения.

Далее, было забыто, что это примечательное отличие в химических свойствах тяжелого водорода, которое было обнаружено, полностью разрушает основу предсказания. Для каждого химика, знакомого с исключительно тщательной работой с атомными весами,

---

* Совершенно естественно, что изотопы бора больше отличаются друг от друга, чем более тяжелые изотопы, так как относительная их разница в массах для них больше. То же в гораздо большей степени должно относиться и к изотопам водорода, чего почему-то Содди не хочет понимать. *В. Ч.*

** Раньше давались для этого отношения числа 30 000 : 1, 35 000 : 1 и даже 80 000 : 1, но теперь, повидимому, установлено отношение 5 000 : 1 или 6 000 : 1. *В. Ч.*

в которой было найдено отношение водорода к кислороду, является несомненным, что так легко отделимое вещество должно больше действовать в химическом, чем оно действует в физическом отношении. Совсем не следует вдаваться в вопрос, поглощается ли тяжелый водород палладием или нет, или говорить об обычных методах, при помощи которых химики очищают свои газы. Либо водород и тяжелый водород совершенно разделяются, либо совсем нет. Иначе различие в очистке неизбежно должно вести за собой различия в определении атомных весов. Тот факт, что значения атомных весов для химиков всегда совпадали, хотя оба вещества охотно разделяются, кажется мне окончательным аргументом против применимости первоначального предсказания. Для меня это является игрой ошибок; совершенно не вопросом предсказания.

Что касается до разделимости, то существо дела кажется мне гораздо более похожим на разделение пары гомологов, как, например, циркония и гафния, скорее, чем на разделение изотопов. Я не знаю, что является подтверждением здесь постоянства естественного отношения, однако, я не видал никого, кто бы исключал возможность того, что мы имеем здесь дело с веществами, аналогичными кислороду и озону; т. е. что тяжелый водород вовсе не находится в постоянном отношении в водороде, но образуется при электрическом разряде или при электролизе щелочных растворов при большом давлении и плотности тока. Астон в своей недавно вышедшей книге „Масс-спектры и изотопы" ссылается на указание Сэндфорда о том, что полоса, происходящая от C^{12} C^{13}, ненормально интенсивна в спектрах некоторых типов звезд, а поскольку космические данные ценны для химика, это показывает, что эти элементы не являются изотопами в начальном смысле этого слова.

Относительная легкость, с которой легкие элементы превращаются из одного в другой, должна, очевидно, вызвать осторожное применение свойств, выведенных из поведения более тяжелых элементов к элементам первого короткого периода и в особенности к водороду. Я никогда не отводил места этому элементу в периодической системе и поэтому смотрю на выражение „изотоп водорода" как на дважды неправильное название. Может даже случиться, что будет установлено, что синтезировать тяжелый водород искусственно легче, чем разрушать легкие элементы.

Я ни в малейшей степени не хочу умалять чрезвычайный интерес и важность этого открытия. Я считаю, что оно имеет первостепенную важность, с ним нужно поздравить американцев. Я напомню, что два американца, Мак Кои и Росс, встретившиеся в 1907 г. с парой изотопов, имели смелость назвать вещи своими именами и объявить, что радиоторий и торий химически неотделимы при любых процессах. Мне кажется, что тяжелый водород является одним из самых великих открытий века. Я надеюсь, что он будет иметь значение не только для разрушения некоторых атомов, но, более того, и для разрушения некоторых физических теорий сегодняшнего дня, почти всех этих теорий.

М. Поланьи. Я хотел бы немного остановиться на экспериментах д-ра Хоринути с водородом, содержащим малый процент диплогена, которые были произведены с целью измерения скорости ионизации диплогена в связи с проблемой перенапряжения и катализа. Если водород, содержащий 1% диплогена, поместить в сосуд объемом в 100 *см*³, добавить 10 *см*³ воды, ввести туда дополнительно полграмма платиновой черни и встряхивать все это в течение 10 мин. при обычной температуре, то 1% диплогена уменьшается до ½%. Это доказывает существование катализированного взаимообмена между диплогеном и водой.

Как известно, платина представляет собой хороший водородный электрод, а роль водородного электрода состоит в создании равновесия между водородом и водородными ионами раствора, в который он погружен. При этом возникает ток, проходящий в раствор через электрод, несущий водородные атомы, в виде водородных ионов, и в то же самое время и в том же самом количестве водородные ионы переходят из раствора и образуют на электроде водород. Если часть водорода на электроде заменена диплогеном, то эти два тока ведут к взаимообмену водорода и диплогена. При наличии половины грамма платиновой черни возникает ток, приблизительно равный 0,2 А и идущий в одном и другом направлении.

Мы проделали несколько опытов для того, чтобы убедиться в том, что мы измеряли действительно скорость ионизации, а не какую-нибудь случайную величину, как, например, диффузию. Мы меняли растворы, беря то кислые, то щелочные, беря, кроме того, различные кислоты, так же как и спиртовые растворы, и установили, что при этом скорость ионизации менялась весьма значительно; в частности скорость ионизации в щелочном растворе оказалась во много раз меньше, чем в чистой воде. Если принять скорость ионизации в обычной воде за единицу, то в $n/_1$ хлористоводородной кислоты она равна 0,7, в $n/_1$ серной кислоты 0,2 и в $n/_4$ NaOH 0,4; в спирту с 2% воды скорость равна 0,4, а при прибавлении к раствору небольшого количества щелочи ионизация исчезала, так что мы не смогли ее наблюдать за промежуток времени, который обычно употребляется при этих опытах.

Это показывает, что мы действительно измеряли не диффузию, на которую, конечно, подобные переменные условия так влиять не могли, а сам процесс ионизации. Я думаю, что, кроме того, эти опыты несколько освещают вопрос о природе инерции, связанной с ионизацией водорода. Хорошо известно, что когда на электроде образуется водород, то, для того чтобы принудить водород покинуть раствор, необходимо известное перенапряжение, и из этого перенапряжения можно заключить о том, что при этом существует некоторое химическое или физическое сопротивление, которое нужно преодолеть. Очевидно, что это сопротивление тождественно с инерцией, связанной с ионизацией водорода, которую мы измеряли в наших опытах. Мы получили, что она зависит от природы

раствора, в который электрод погружен. Это убедительно показывает, что из двух теорий, которые существовали о природе этого сопротивления, по крайней мере для платины, пригодна только одна. Одна из этих теорий принимала, что причиной перенапряжения является диссоциация молекул водорода на атомы, сопровождающаяся инерцией. Другая теория предполагала, что водород мгновенно распадается на атомы, а перенапряжение происходит от следующего этапа — ионизации водорода, т. е. перехода его от атомного к ионному состоянию. Очевидно, что на первый этап, который является реакцией между водородом и платиной, едва ли может влиять природа раствора, в то время как на второй этап эта природа должна, конечно, сильно влиять. Таким образом, по крайней мере для платины, причина перенапряжения должна лежать в инерции, связанной с переходом водородного иона из раствора в атомное состояние в виде адсорбированном на платине.

Повидимому, общепринято, что реакции с диплогеном всегда протекают медленнее, чем с водородом. Так как я могу быть частично ответственным за это утверждение *, то я хотел бы указать на то, что оно не всегда верно. Более замедленные реакции с диплогеном по сравнению с реакциями водорода могут проистекать от двух причин: 1) от существования нулевой энергии и 2) от квантовомеханических переходов частиц через энергетические барьеры. Вероятность перехода через барьер для водорода всегда больше, чем для диплогена, но эффект нулевой энергии может в некоторых случаях действовать в обратную сторону. Я ограничусь одним частным случаем, так как общее решение будет скоро опубликовано Боуном и Огденом. Сравним между собой реакцию свободных атомов водорода и диплогена. В начальном состоянии атомы не обладают нулевой энергией, а потому их энергии равны между собой. Но в вершине барьера уже будет существовать нулевая энергия **, и она будет большей для комплекса, реагирующего с водородным атомом, чем для реагирующего с атомом диплогена. Следовательно, действие нулевой энергии в вершине барьера состоит в увеличении энергии активации водородных атомов на величину большую, чем для атомов диплогена.

Э. К. Ридил. В настоящее время я могу лишь дать вам весьма краткое резюме работы д-ров Л. и А. Фаркас, продолжавшейся последние несколько месяцев. Будучи в Германии, они занимались в лабораториях Габера в Берлине и Бонгеффера во Франкфурте, опытами по переходу орто-водорода в пара-водород, и наоборот, и казалось возможным применить методы термической проводимости, употребляемые для изучения орто-пара водородной системы к системе водород-диплоген. Мы обладали до сих пор только одним методом определения количества диплогена в водороде, а именно

* Cremer und Polanyi, Z. phys. Chem. B, **19**, 443, 1932; см. также Eyring. Proc. Nat. Ac. Sci, Wasch. **19**, 78, 1933.

** Eyring и Polanyi, Z. phys. Chem. (B), **12**. 279, 1931.

методом перевода его в воду и определения плотности этой воды. Этот процесс громоздок и требует по крайней мере нескольких миллиграммов, в то время как при пользовании методом теплопроводности необходимо всего 0,002 *мг*.

Экспериментальная установка представляла собой несколько видоизмененную установку для точных измерений состава орто-пара водорода, описанную в недавнем сообщении А. Фаркаса. Этот метод основан на различных наклонах кривых удельных теплоемкостей для двух изотопов водорода: H_2 при 80° К имеет удельную теплоемкость, равную 3 *кал/моль*, которая при комнатной температуре поднимается до 5 *кал/моль*, в то время как теплоемкость D_2 (а также и HD) почти не изменяется в этом температурном интервале

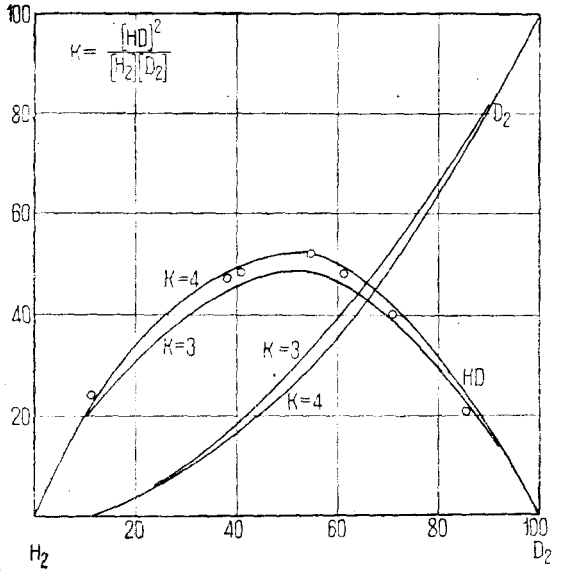

Рис. 1.

и составляет около 5 *кал/моль*. Определение концентрации диплогена в водороде производилось при помощи измерения температуры проволоки (нагреваемой током), натянутой в атмосфере водорода давления 0,04 *мм*. Разность температур проволоки, получающаяся при помещении в ячейку чистого H_2 и чистого D_2, равнялась приблизительно 20° С, что соответствовало изменению сопротивления проволоки на 6 Ω. Прибор калибрировался при помощи порций воды с различным содержанием D. Выражаем благодарность д-ру Гартеку за выполнение очень кропотливой работы по доведению концентрации нашей тяжелой воды до последних стадий.

Следующим пунктом являлось изучение равновесия

$$H_2 + D_2 \rightleftarrows 2HD.$$

Если нагревать смесь водорода и диплогена на катализаторе, которым у нас являлась никелевая проволока, то равновесие быстро устанавливается. Образование HD из H_2 и D_2 приводило к повышению примерно на 1 Ω сопротивления проволоки при 50% смеси H_2 и D_2, а этот 1 Ω соответствует установлению такого равновесия, когда образуется 50% HD, а 25% H_2 и 25% D_2 исчезают.

Составляя подходящие смеси водорода и диплогена и приводя их к равновесию, можно определить константу равновесия. На рис. 1 изображены экспериментальные кривые, хорошо согласующиеся с теоретическими значениями. Из этих кривых видно, что константа равновесия лежит между значениями 3 и 4. Во-первых, здесь в согласии с теорией было установлено, что константа равно-

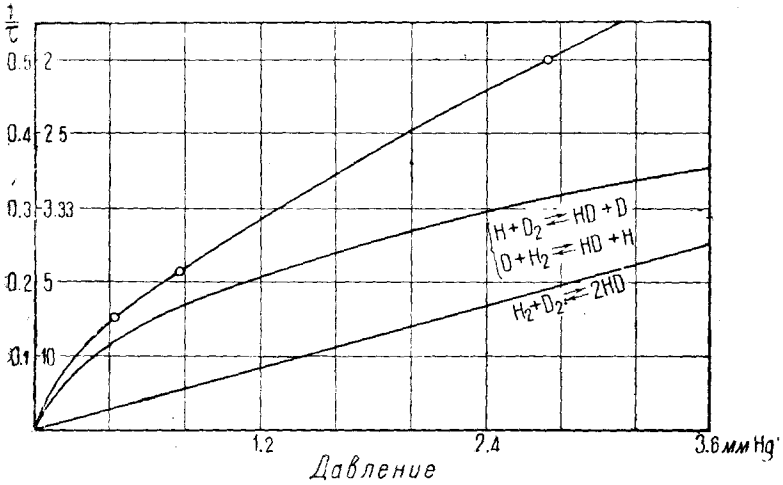

Рис. 2.

весия не сильно меняется при температурах выше комнатных и вплоть до 600° и, во-вторых, что константа равновесия очень близка к 4, что теория тоже предвидела.

Затем нужно было сообразить, как устанавливается это равновесие. Мы видели, что на катализаторе оно может установиться очень охотно при совсем низких температурах, как оно устанавливается в однородной газообразной фазе при высоких температурах. Было найдено, что на кварце ниже 600° С не происходит никакой реакции. Однако при более высоких температурах реакция имеет место, и порции могут быть удалены и анализированы для того, чтобы судить о порядке реакции.

Рис. 2 дает обратные времена полуобмена как функцию давления при 725° С. Порядок реакции по этой кривой лежит между $^3/_2$ и 2.

Существует два возможных механизма для этой реакции. Во-первых, можно представить себе молекулярную реакцию:

$$H_2 + D_2 \rightleftarrows 2HD,$$

а во-вторых, атомную реакцию:

$$H + D_2 = HD + D, \quad D + H_2 \rightleftarrows HD + H,$$

где H и D образовались при термической диссоциации H_2 и D_2. Скорость молекулярной реакции должна быть пропорциональна квадрату давления (p^2), а скорость атомной пропорциональна $p^{3/2}$. Зная скорости реакции при различных температурах, можно разделить кривую на две, соответствующие каждой из написанных выше реакций, и получить изменение эффективности столкновений с температурой, а из этого получить то, что называется энергией активации. Было найдено, что для реакции $p^{3/2}$, т. е. реакции, в которой принимают участие атомы, энергия активации равна 50 000 + 7 000 *кал*, т. е. 57 000 *кал*, где 50 000 *кал* затрачиваются на термическое образование атомов H и D. Это находится в хорошем согласии с результатом, полученным для термической пара-водородной реакции, происходящей по схеме

$$H + H_2 \longrightarrow H_2 + H.$$

Реакция молекулярного обмена обладает энергией активации того же порядка, т. е. лежащей между 50 000 и 60 000 *кал*.

А. и Л. Фаркас исследовали также реакцию с водой.

ТАБЛИЦА 1

Реакция: $D_2 + H_2O$. 1 *мм* D_2 + 17 *мм* H_2O.

Температура	Содержание D после 2-часовой реакции в %	Эффективность столкновений
500	98	$2 \cdot 10^{-14}$
600	90	$2 \cdot 10^{-13}$
675	76	$9 \cdot 10^{-13}$

Из данных табл. 1 можно показать, что энергия активации этой реакции тоже порядка 60 000 *кал*.

Можно время от времени производить анализ газовой смеси и определять, как проходят эти отдельные реакции. Возможны две следующие реакции:

$$H_2O + D_2 = D_2O + H_2 \text{ и } H_2O + D_2 = DHO + HD.$$

Было установлено, что скорости этих двух реакций относятся друг к другу примерно, как 1 : 3.

Интересно отметить также, что эффективность столкновений, экстраполированная к комнатной температуре, равна приблизительно 10^{-45}, что очень ясно показывает, что так называемая реакция Олифанта идет не непосредственно, а по всей вероятности при помощи катализа, как это показал Поланьи.

Довольно интересные вещи были открыты при исследовании течения смеси водорода и диплогена через узкий капилляр, так, например, такое протекание может вести к очень большому изменению состава газа.

В табл. 2 показаны изменения в составе остаточного газа, когда давление p_0 (несколько сотых миллиметра) уменьшается до давления p.

ТАБЛИЦА 2

p_0/p	% D_2 наблюд.	% D_2 вычисл.
1	47	—
1,5	50,7	50,7
2,0	53,0	53,0
3,25	56,0	57,8

Наблюденные значения находятся в очень хорошем согласии с значениями, вычисленными на основе теоретического уравнения

$$\frac{\left(\frac{H_0}{H}\right)}{\left(\frac{D_0}{D}\right)^s} = \left(\frac{p_0}{p}\right)^{s-1},$$

где s — множитель разделения — есть отношение молекулярных скоростей, т. е. равен $\sqrt{2}$.

Изучалась также диффузия обоих изотопов через палладий, которая является одним из наилучших методов очистки водорода.

Если начинать со смесей водорода и диплогена, то быстро наступает равновесие между всеми тремя видами молекул. Скорость диффузии представляет собой экспоненциальную функцию температуры и пропорциональна выражению $e^{\frac{16\,000}{RT}}$, где 16 000 *кал* есть энергия активации для диффузии. Если подвергнуть анализу смесь водород-диплоген продиффундировавшей порции и сравнить с отношением водород-диплоген для исходной смеси: $\frac{(H/D)_{\text{дифф}}}{(H/D)_{\text{исх}}}$, то получается очень интересная вещь. Это отношение при низких температурах относительно велико, составляя, например, 1,5 при 160° С, но с возрастанием температуры это отношение все ближе и ближе подходит к единице; другими словами, диплоген, если таковой имелся, остается преимущественно в непродиффундировавшей пор-

ции, а легкий водород проходит легче. Выражение для отношения как функции температуры выглядит так: $e^{\frac{830}{RT}}$, где 830 *кал* представляют разность энергий активации для некоторого процесса при диффузии. Замечательно, что наблюдаемые 830 *кал* очень близки к разности нулевых энергий для этих двух веществ.

Это показывает, что водород и диплоген можно разделять при тех химических реакциях, скорости которых при любых значениях энергии активации чувствительны к изменениям порядка 1 000 *кал* энергий активации. Например, если брать металлы и растворять их в воде или разведенных кислотах, то оказывается, что энергия активации для такого процесса чрезвычайно мала. Поэтому можно ожидать, что выделяющийся при этом газ представляет собой смесь водорода и диплогена, но отношение водорода к диплогену для него должно быть во много раз больше, чем для самой воды. Это в действительности имеет место, и я могу привести некоторые подтверждающие это цифры, полученные при анализе газа, выделяющегося из воды, содержащей 30% водорода и 70% диплогена. Если, например, брать цинк с небольшим количеством серной кислоты и растворять его в этой воде, то отношение водорода к диплогену в выходящем газе равно 3,5 : 1; другими словами, при этом получается почти такое же разделение, как и при электролизе. Другие металлы не так эффективны. Для кальция это отношение равно 1,5 : 1, для натрия 1,2 : 1 и для алюминия 2 : 1. Существует, кроме того, еще много других возможных методов такого разделения химическими способами; я указал одно из них вследствие того, что оно крайне просто и, возможно, приведет к техническим применениям.

Как я сказал вначале, это только очень краткое резюме той работы, которую оба Фаркас провели с тех пор, как они приехали из Германии.

Р. Г. Фаулер. Лично меня интересовала попытка понять, как получается то, что электролиз разделяет водород и диплоген таким образом, что в очень широких пределах концентраций водорода-диплогена в воде, которую вы подвергаете электролизу, вы всегда имеете, что скорость освобождения водорода и диплогена в некоторое число раз Q больше отношения их концентраций в воде. Я попробовал удовлетвориться, например, общими доказательствами того, что идеи, высказанные д-ром Поланьи, которые, вероятно, правильны, представляют собой единственный возможный способ описания разделения. При этом я старался по силе возможности избежать всяких ссылок на механизм и только найти, что требуется для того, чтобы получить такой постоянный ход освобождения газов, не зависящий от отношения концентраций раствора. В то же самое время нужно сознавать, что вы имеете установившийся процесс электролиза и что вы нигде, за исключением освобождающихся газов за счет раствора вообще, не имеете накопления водорода или какого-либо другого вещества.

Я хочу обратить ваше внимание на следующее. Если рассматривать всю электродную систему, где протекает процесс, то водород притекает в эту систему при помощи различных процессов, например при помощи процесса, поддерживающего ток: водород идет из раствора и освобождается в виде пузырей газа, причем эти два явления должны проходить с одинаковой скоростью. С помощью такого простого соображения можно, мне кажется, известным образом контролировать, как далеко заходит правильность теорий. Я не предлагаю сделать это сейчас; я укажу только на пример использования такого рода рассуждений.

Если, например, диффузией в жидкости можно пренебречь, и единственным процессом, управляющим переносом водорода, является действительный ток, несомый водородными ионами, то, каков бы ни был электродный процесс, отношение скоростей выделения водорода и диплогена будет как раз в Q раз больше отношения концентраций, где Q — всего-навсего отношение подвижностей. Однако это неверно, и в действительности диффузия атомов в соседстве с электродом мешает установлению того, что требуется по этому результату; на самом деле, вследствие диффузии всей жидкости, находящейся в сосуде, в наиболее обогащенную ее часть отношение H/D ограничивается, несмотря на перенос H и D к электроду.

Если углубиться в изучение процесса дальше и представить себе обмен водорода между самим электродом и граничным слоем жидкости, то в этом случае водород из граничного слоя осаждается на электроде. Это осаждение есть процесс, несущий ток и может быть контролируемо при помощи перенапряжений, которые могут быть различными для H и D, и само по себе в состоянии дать отношение скоростей выделения обоих газов порядка наблюдающихся значений, если только это осаждение представляет собой единственный эффективный процесс в обмене водорода и диплогена между раствором и электродом. Тогда множитель Q в точности равен отношению скоростей осаждения при данной концентрации и данных условиях электролиза. Это было бы верным независимо от того, каким образом атомы после осаждения реагируют для того, чтобы превратиться в газовые молекулы; однако д-р Поланьи в своих интересных опытах показал, что имеет место не только процесс обмена. Процесс, производящий ток, является не только процессом обмена водородом между жидкостью и электродом, здесь появляются еще новые условия, которые нужно принять во внимание. Если эти условия учесть, то, конечно, очень легко может случиться и случается в действительности при низких плотностях тока, что процесс, устанавливающий ток, является тривиальным процессом, и между адсорбированным водородом и водородом воды продолжает сохраняться равновесие; и большое значение имеет то, что наступает позже этого. Процесс, управляющий выделением, будет тогда зависеть от скорости, с какой атомы адсорбированного водорода попарно реагируют, образуя освобождающийся газ.

Если проследить весь такой процесс, то получается, что должно удовлетворяться некоторое соотношение между эффективностью взаимодействия HD, HH и DD, при котором достигается отношение скоростей выделения вида $\theta H/D$; однако множитель θ может зависеть здесь не только от факторов перенапряжения, но также и от фактора эффективности столкновений между адсорбированными атомами водорода. Поэтому, мне кажется, что все еще остается открытым вопрос о том, какая часть наблюдаемого Q зависит от того или другого из этих процессов. Здесь не место углубляться в такой специальный вопрос; я хочу только указать на то, что подобные вопросы возникают, и они потребуют дальнейшей интересной дискуссии после лучшего ознакомления с явлениями: подобная дискуссия неизбежно приведет к лучшему пониманию всего процесса.

Р. П. Белл. Я хочу дать очень краткий отчет о некоторых опытах, произведенных Вольфенденом совместно со мной, по воздействию различных факторов на электролитическое разделение воды. Мы определяли концентрацию диплогена путем измерений удельного веса, при этом независимые определения разных наблюдателей совпадали с точностью до 1 : 100 000. Вода с известным содержанием диплогена подвергалась электролизу при различных условиях, ее объем доводился до известной части первоначального, и концентрация диплогена в окончательной порции определялась путем измерений плотности. Мы выражали эффективность разделения множителем α в уравнении:

$$d \log D = \alpha \, d \log H,$$

т. е. наша α — то же что, и Q проф. Фаулера.

Первые наши опыты имели цель установить действие на эффективность процесса различных металлов, употреблявшихся в качестве катода. Результаты представлены в табл. 3.

ТАБЛИЦА 3

Влияние металла катода

$D/H = 0{,}1\% \longrightarrow 0{,}3\%$

Электрод	Электролит	α
Ni	1% NaOH	0,22 ± 0,05
Ni	8% NaOH	0,20
Pt	1% NaOH	0,19
Cu	1% HaOH	0,19

Возможная ошибка в значении α оценена в 0,05; однако она относится к абсолютным значениям, и поэтому разности между значениями серии наблюдений должны быть справедливы с точностью примерно в 0,02. В пределах ошибок опыта эффективность

получалась в точности одинаковая, пользовались ли мы никелевым, платиновым или медным катодом. В одном из экспериментов начальная концентрация едкого натра была 8%, откуда конечная концентрация составляла примерно 40%. Было опубликовано, что разделение становится значительно менее эффективным в концентрированном растворе щелочи. Это нашими результатами не подтверждается: эффективность в точности такая же, как и для разведенных растворов.

Табл. 4 дает результаты опытов по определению влияния температуры и плотности тока.

ТАБЛИЦА 4

Влияние температуры и плотности тока

I. D/H = 0,25% → 0,5%

Электролит	Температура в °C	α
2% NaOH	100	0,27 } ± 0,05
2% NaOH	10	0,24 }

II. D/H = 0,05% → 0,15%

Электролит	Плотность тока в А/см²	α
1 % NaOH	10	0,18 } ± 0,05
1 % NaOH	0,08	0,27 }

Из таблицы видно, что практически эффективности при 10° и 100° одинаковы. Некоторое различие в значениях α как будто бы получается в опытах по плотности тока, но сомнительно, что это различие превышает ошибку наблюдений. Необходимо повторить эти опыты со всей возможной точностью.

Таковы экспериментальные результаты, которые я хотел сообщить, и я думаю, что наиболее интересное из этого то, что разделение значительно менее чувствительно к изменению условий, чем можно было ожидать. Высказывалось предположение о том, что разделение как-то связано с явлениями перенапряжения. Если бы это было так, то можно было бы ожидать некоторого изменения эффективности при замене одного металлического катода другим; в действительности же оказалось, что никель, платина и медь одинаково эффективны. Неожиданно также отсутствие какого-либо влияния температуры, хотя может быть на процессы, имеющие место в соседстве с катодом, не сильно влияет температура всей массы электролита.

Среднее значение коэфициента эффективности α, найденное нами, составляло приблизительно 0,2, что совпадает с результатами Льюиса. Результаты д-ра Гартека как будто бы дают ту же самую эффективность.

Дж. Д. Бернал. Благодаря любезности лорда Рёзерфорда я смог получить немного 91%-ной тяжелой воды. Она была помещена в малый капилляр, из нее был получен цельный кристалл льда, который был подвергнут рентгенографическому анализу*. Измерения показывают очень небольшое, но, думаю, истинное отличие от значений для обычного льда, полученных при подобных же условиях и с той же самой камерой. Ось *a* у тяжелого льда равнялась 4,50 Å против 4,52 Å для обычного льда и оси *c* 7,36 и 7,39 Å соответственно. Разница мала и сказывается на удельном объеме немного больше, чем на 1%, но очень интересно отметить, что если этот результат справедлив, то различие объемов для льда имеет обратное направление, чем для воды. Вероятный молекулярный объем тяжелой воды слегка больше, чем для обычной воды, а вероятный молекулярный объем тяжелого льда несколько меньше, чем для обычного льда.

Мне кажется, что я могу указать на теоретические причины таких фактов, а кроме того, и показать, что существуют две совершенно различные причины того, почему соединения диплогена должны отличаться от обычных соединений. Одна из этих причин уже упоминалась: это различие нулевых энергий. Другой причиной является различие, обусловленное двойной массой диплогена в воде, что на природе всей воды сказывается очень простым образом. Сущность различия так называемых полимеров воды определяется ориентацией, правильным или неправильным расположением молекул**. Момент инерции тяжелой воды приблизительно вдвое больше момента инерции обычной воды, а поэтому вообще ее молекула вращается медленней, так что при той же самой температуре тяжелая вода должна больше быть похожей на лед, т. е. ее координационное число меньше, что дает больший объем для нее. Это как раз то, что имеет место для жидкой воды; тяжелая вода имеет больший объем. С другой стороны, для льда, где вращение целиком уничтожено, за исключением малого числа вибраторов, дающих большую диэлектрическую постоянную, и где, следовательно, все атомы находятся в правильных положениях, мы имеем малый объем.

Все свойства тяжелой воды объясняются этой гипотезой. Наиболее интересным является соотношение между поверхностным натяжением и вязкостью. Вязкость тяжелой воды от 30 до 50% больше, чем вязкость обычной, а поверхностное натяжение для нее составляет только 0,8 поверхностного натяжения обычной воды. Здесь влияют два явления, оба связанные с полимеризацией и на-

---

* Фотографии сняла и анализировала мисс Х. Мегоу.

** Bernal and Fowler, „J. chem. Phys." v I., p. 515 (1933) (см. также данный выпуск У. Ф. Н. стр. 586).

правленные в противоположные стороны. Ненормально большая вязкость тяжелой воды является не вязкостью прохождения, а вязкостью вращения. Легкость, с которой некоторый предмет может передвигаться в воде зависит от самопроизвольного вращения молекул. Оно мало для тяжелой воды, а, следовательно, она имеет большую вязкость. С другой стороны, поверхностное натяжение зависит от силы взаимодействия молекул и на него вращение непосредственно не влияет, а потому нужно ожидать, что оно должно быть таким же или немного меньшим для тяжелой воды. Можно построить теорию этих явлений, но я не могу углубляться в нее здесь.

Различия, происходящие от этого действия масс в некоторых соединениях, где действия других причин не так заметны, будут проявляться очень сильно. Практически это должно иметь место в тех явлениях, которые связаны с подвижностью ионов, особенно в кислотах. Мне кажется, что общая теория подвижности водородного иона, во всяком случае в форме, разработанной проф. Р. Г. Фаулером и мной, очень сильно должна зависеть от масс ионов, и разница в подвижности, получаемая для водородного иона, примерно на 50% больше, чем та, которая могла бы происходить от обычного действия вязкости.

В. Джевонс. В сегодняшней дискуссии не были рассмотрены спектроскопические исследования, связанные с изотопом водорода, если не считать того, что при открытии лорд Рёзерфорд упоминал о первоначальных наблюдениях Юрея, Брикведде и Мерфи, об их измерениях слабых бальмеровских линий D (т. е. H^2), сопровождающих значительно более интенсивные линии H (т. е. H′), а также об исключительном успехе Гертца, получившем D такой высокой степени чистоты, что линейный спектр не дал следов бальмеровских линий H, а молекулярный спектр состоял из полос D_2 без всяких следов полос H_2 и DH. В дополнение к сказанному я хочу обратить ваше внимание на достигнутые до сих пор спектроскопические результаты.

Измерения бальмеровских линий D, а также последовавшие затем измерения шести линий лаймановской ультрафиолетовой серии (Баллард и Уайт), представляют единственные примеры наблюдения электронного изотопического эффекта, даваемого непосредственно хорошо известным выражением Бора для постоянной Ридберга одноэлектронных атомов: H, He, Li^{++}, Be^{+++}. Для атомов с двумя или тремя электронами, как, например, Li^{+} и Li, теория наблюдаемых влияний изотопа, конечно, менее проста; эту теорию дали Хьюг и Эккарт.

Если обратиться к полосатым спектрам двухатомных молекул, то до сих пор мы имеем наблюдения изотопического эффекта в трех хорошо известных системах, дающих полосатые спектры: HCl, H_2 и OH.

1. Теперь хорошо известно, что в инфракрасной полосе поглощения HCl вблизи λ 3,46 μ каждая сильная линия молекулы

HCl^{35} имеет со стороны малых частот сопровождающую ее линию молекулы HCl^{37}, т. е. существуют две полосы, происходящие от изотопии хлора и наложенные одна на другую. Харди, Баркер и Денисон наблюдали около λ 4,8 μ соответственную пару полос, обязанных DCl, с подобной же дублетной структурой, происходящей от двух изотопов хлора. Авторы измерили не меньше 19 линий молекулы DCl^{35} и 17 линий более редкой молекулы DCl^{37}. Ротационное смещение оказалось очень большим (DCl — HCl, $\delta\nu = -805$ *см*$^{-1}$), коэфициент ρ—1 был значительно больше, чем для каких-либо ранее наблюдавшихся изотопических смещений. Отношение масс, выведенное из этих наблюдений, составляет H : D $\doteqdot$ $\doteqdot$ 1,00778 : 2,0137, в прекрасном согласии с более ранним определением Бэйнбриджа при помощи масс-спектрографа, давшего число 1,00778 : 2,01363 (в химической школе O = 16). Оценка отношения количеств H : D = 35 000 : 1 была опровергнута результатом Бликнея и Гаулда, давших 5 000 : 1. Отношение 6 000 : 1, упомянутое лордом Рёзерфордом, есть, вероятно, более поздняя и более точная оценка.

2. Пользуясь газовой смесью, содержащей около 25% H_2, 50% DH и 25% D_2, мисс М. Ашли и проф. Г. Н. Льюис получили спектрограммы при помощи 21-футовой решетки, идентифицировали и промерили несколько сот новых линий. Многие из этих линий были уложены в ветви *P*, *Q* и *R* полос DH и D_2, которые соответствуют α-полосам ($3\,p\,{}^3\Pi - 2\,s\,{}^3\Sigma$) спектра H_2. Наблюденные изотопические смещения находятся в хорошем согласии с подсчитанными из данных для H_2 и включают не только обычные ротационные и колебательные смещения, но также и очень значительные электронные смещения, которые для DH—H_2 доходили до 2,4 *см*$^{-1}$. Наблюдалось чередование интенсивностей линий в полосах гомеополярной молекулы D_2, но, конечно, не в полосах гетероядерной молекулы DH. Чередование в полосах D_2 таково, что, повидимому, спин (механический момент) ядра D (диплона) равен, единице, что вдвое больше спина ядра H (протона).

3. Эффект изотопии в 0,0-полосе OH, ${}^2\Sigma \longrightarrow {}^2\Pi$ при λ 3064 был найден, хотя не с полной уверенностью, мисс К. Чемберлен и Г. Б. Каттером, которые наблюдали и измерили несколько новых линий в местах, вычисленных для линий ветви ${}^sR_{21}$ соответствующей полосы изотопической молекулы OD. Их результаты были подтверждены и расширены в подробном исследовании Джонстона и Доусона, которые идентифицировали и анализировали полосы 1,0, 0,1 и 2,0 на большом их протяжении, а также и упоминавшуюся ветвь полосы 0,0. Наблюденные смещения включают явно выраженные изотопические эффекты раздвоения линий вследствие наличия механического момента в ${}^2\Pi$-состоянии вместе с большими колебательными и ротационными смещениями. Можно, повидимому, ожидать, что эти исследования приведут к очень точному определению отношения масс H : D, а также дадут ненаблюденные еще изотопические эффекты расщепления типа Λ в состоянии ${}^2\Pi$, а также спинового расщепления в состоянии ${}^2\Sigma$.

Лорд Рёзерфорд. Я уверен, что вы все согласитесь с тем, что дискуссия была чрезвычайно интересною и сожалею, что недостаток времени не позволяет выступить еще многим по обсуждаемому вопросу. В настоящее время только немного ученых в нашей стране имеют даже один кубический сантиметр тяжелой воды для экспериментальных целей. Я надеюсь, что это затруднение скоро будет преодолено и промышленность поможет нам получить запасы новой воды по невысокой цене. Цена приготовления новой воды в таких местах, как Кэмбридж, где энергия стоит дорого, почти не позволяет производить ее.

Я уверен, что вы хотели бы, чтобы перед закрытием конференции я ответил что-нибудь на положения, выдвинутые проф. Содди в его сообщении. Как все вы знаете, проф. Содди открыл существование изотопов у радиоактивных элементов и дал им такое название по причине того, что, как оказалось, радиоактивные элементы занимают одно и то же место в периодической таблице и неотделимы при помощи химических методов. С тех пор как он сделал это открытие, утекло много воды, и теперь мы говорим об изотопах какого-либо элемента не как о неразделимых веществах, но как о состоящих из атомов одного заряда ядра, но разных масс. Мне кажется, никто не будет сомневаться в том, что тяжелый водород имеет такой же заряд ядра, как и обычный, и имеет один электрон, обращающийся вокруг ядра, и с этой точки зрения должен, конечно, рассматриваться как изотоп водорода. Я, конечно, вполне понимаю причину затруднений проф. Содди. Название „изотоп" впервые было применено к атомам тяжелых радиоактивных элементов, очень мало отличающимся по массам, неотличимым химически и разделимым с большим трудом, даже при помощи диффузии. Теперь это название дано атомам тяжелого водорода, который легко может быть отделен от обычного и обладает некоторыми весьма отличными свойствами. Этот контраст происходит от того, что в водороде массы изотопов меняются в отношении 1 : 2, а поэтому эти изотопы легко разделимы при помощи диффузии или процессами, подобными электролизу, где большую роль играет масса. Даже радиоактивные изотопы могут быть частично разделены методами диффузии, но вследствие малого различия в их массах процесс будет медленным и кропотливым.

Я надеюсь, что смог убедить проф. Содди, что употребляя слово изотоп для тяжелого водорода, мы не противоречим основным идеям, заключавшимся в этом слове при пользовании им в первый раз.