

Тяжелая вода

Одним из основных законов химии является закон постоянства состава, устанавливающий, что элементы вступают в соединения друг с другом в постоянных весовых отношениях. Например, анализ химически чистой воды, независимо от ее происхождения, показывает, что она всегда содержит 2,0016 весовых частей водорода на 16 весовых частей кислорода. В течение долгого времени из этого закона делали вывод, что все атомы каждого элемента имеют совершенно одинаковый вес. Но нетрудно видеть, что предположение о равенстве весов атомов каждого элемента является лишь простейшим, но не единственно возможным. Можно было бы также предположить, что атомы каждого элемента имеют разный вес, но всегда образуют смесь постоянного состава, так что средний вес атомов элемента оказывается одинаковым во всех соединениях. Так, вместо того, чтобы предполагать, что все атомы хлора имеют вес 35,46, можно представить, что часть атомов хлора имеет вес 35, а часть — вес 37 и они постоянно смешаны в такой пропорции, что дают средний вес 35,46.

Закон постоянства состава не дает основания для того, чтобы отдать предпочтение какой-либо из этих двух возможностей. Химики в течение долгого времени останавливались на первой из них, как на простейшей. Такой взгляд, казалось, нашел подтверждение в периодическом законе, открытом нашим великим химиком Д. И. Менделеевым. Из этого закона как будто бы следовало, что атомный вес является основным свойством элемента, определяющим его химические свойства, так что два атома с разным весом не могут иметь одинаковых химических свойств.

В настоящее время нам известно, что это не совсем и не всегда так. Химические свойства элемента определяются не столько его весом, сколько строением его атома.

Атом каждого элемента состоит из электрически заряженных частей. В центре атома находится положительно заряженное ядро, вокруг которого движутся частицы отрицательного электричества — электроны. Заряд атомного ядра всегда является целым кратным зарядом электрона. Когда говорят, что

заряд ядра какого-либо элемента равен, например, пяти, то это значит, что заряд этого ядра в пять раз больше заряда электрона (но имеет противоположный знак). Число электронов в атоме определяется зарядом ядра, так что, например, если заряд ядра равен пяти, то в атоме будет пять электронов, образующих так называемую «электронную оболочку» атома. Таким образом положительный заряд ядра уравнивается отрицательным зарядом электронной оболочки, и атом в целом является электрически нейтральным. Масса электронов очень мала, — электрон в 1 800 раз легче легчайшего из атомов — атома водорода. Таким образом практически вся масса атома сосредоточена в его ядре.

Заряд ядра атома какого-либо элемента совпадает с порядковым номером этого элемента в периодической системе Менделеева: первый элемент (водород) имеет заряд ядра, равный 1, второй (гелий) — 2, и т. д. Таким образом химические свойства элементов зависят не от массы, а от заряда атомного ядра. Это станет понятным, если мы вспомним, что заряд ядра определяет число электронов в электронной оболочке атома. Между тем именно строение электронной оболочки определяет химические свойства элемента. Д. И. Менделеев пришел к правильному расположению элементов в своей периодической таблице только потому, что последовательность атомных весов приблизительно совпадает с последовательностью атомных номеров, т. е. зарядов атомных ядер.

Из сказанного ясно, что вполне возможно существование атомов с различными массами, но с одинаковыми химическими свойствами. Для этого нужно, чтобы ядра этих атомов имели разную массу, но одинаковый заряд. Исследования ряда ученых, в особенности английского ученого Астона, показали, что действительно, большинство элементов является смесью атомов разной массы, получивших название изотопов.

Изотопы и первичные элементы знают одно и то же место в системе Менделеева. Так, хлор оказался смесью двух изотопов с атомным весом 35 и 37.

Мы видим, что из двух возможностей истолкования закона постоянства состава, о которых шла речь выше, оказалась верной вторая. Из этого закона следует, что изотопы каждого элемента находятся в природе в виде смеси постоянного состава и одновременно, без нарушения соотношения количеств изотопов, вступают в химические реакции.

Астон при изучении изотопов сделал важное открытие: атомные веса изотопов выражаются числами, очень близкими к целым числам (если принять массу главного изотопа кислорода за 16).

Ряд ученых пытался осуществить различными методами разделение изотопов, но в результате длительных и сложных манипуляций удавалось добиться лишь очень незначительного обогащения элемента каким-либо одним из его изотопов. Впервые удалось простым способом и полностью разделить изотопы водорода в 1933 г. американским ученым Льюису и Макдональду после того как в 1932 г. Эреем, Брикведом и Мерфи было установлено наличие изотопов водорода. Полное разделение изотопов других элементов является значительно более трудным делом и не осуществлено до сих пор.

Мы говорили, что свойства изотопов какого-либо элемента практически одинаковы, но они не тождественны. Разница в массах приводит и к некоторому различию в свойствах. Ясно, что различие будет тем больше, чем больше будет относительная разница масс.

Изотопы водорода имеют атомный вес 1 и 2, тяжелый изотоп здесь, следовательно, вдвое тяжелее легкого. Ясно, что у элементов с большим атомным весом отношение масс изотопов значительно меньше, почему и разделить их гораздо труднее.

Изотопы обычно обозначаются химическим символом элемента с указанием атомного веса; например O^{18} обозначает изотоп кислорода с массой 18.

Разделение изотопов водорода, ведущее к получению так называемой тяжелой воды, было осуществлено лишь в прошлом году, так как только в 1932 г. было доказано существование изотопа водорода с массой 2. Тяжелый изотоп водорода H^2 составляет лишь очень небольшую часть всего водорода—один атом H^2 приходится на 5 или 6 тысяч атомов легкого водорода H^1 .

Вскоре после открытия тяжелого водорода последовал ряд попыток разделить изотопы водорода. Однако, вначале эти попытки были сравнительно мало эффективны в количественном отношении до тех пор, пока Уошборн и Эрей не открыли, что

при электролизе воды (т. е. при разложении воды постоянным электрическим током) выделяется по преимуществу легкий изотоп водорода, а тяжелый водород накапливается в остатке. Они нашли это, исследуя воду из промышленных электролизеров (служащих для получения водорода). Оказалось, что содержание тяжелого водорода H^2 в этой воде превышало обычное в 5—6 раз.

Вода, исследованная Уошборном и Эреем, была взята из электролизера, работавшего в течение нескольких лет без смены раствора.

Основываясь на этом замечательном открытии, Льюис и Макдональд предприняли систематические опыты по обогащению воды тяжелым водородом и вскоре получили чистую тяжелую воду, т. е. такую воду, в которой весь водород представлял собой тяжелый изотоп. Формулу такой воды можно написать так: H^2H^2O .

Идея метода Льюиса и Макдональда состоит в следующем. Состав водорода, выделяющегося при электролизе, зависит от соотношения количеств легкого и тяжелого водорода в разлагаемой воде и от отношения скоростей их выделения.

Тяжелый водород выделяется в 5 раз медленнее легкого, поэтому вода в электролизере постепенно обогащается тяжелым водородом. Однако такое обогащение не может идти беспрестанно.

Если при электролизе добавлять свежую воду, то нельзя получить обогащения больше, чем в 5 раз.

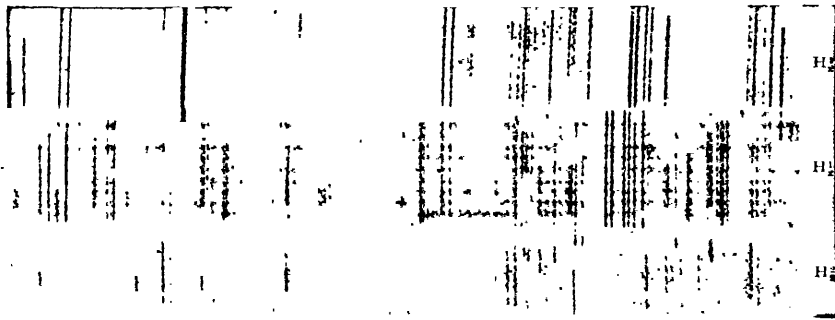
Другой результат получится, если разлагать воду током, не прибавляя свежей воды, тогда можно получить после электролиза очень малое количество почти исключительно тяжелой воды.

Льюис и Макдональд взяли 20 л воды и довели ее объем до 0,5 см³. Плотность полученной воды составила 1,073, что соответствует 66% H^2 по отношению ко всему водороду.

Вскоре Льюис и Макдональд получили 0,12 см³ почти стопроцентной тяжелой воды и исследовали некоторые ее свойства. Каковы же эти свойства?

По внешнему виду тяжелая вода ничем не отличается от обычной. Ее плотность при 25° равна 1,1079 (по отношению к обычной воде при той же температуре). Тяжелая вода замерзает при +3,8° и кипит при 101,4°. Известная особенность воды—максимальная плотность при определенной температуре—наблюдается и у тяжелой воды, но, в то время как у обычной воды эта температура равна 4°, у тяжелой воды она близка к 11,6°.

Полученные результаты весьма интересны. Ведь многие физические константы воды



Ультрафиолетовый спектр молекул: H_2 , H_2 , H_2 . Необходимо обратить внимание на отсутствие некоторых линий и появление новых, в зависимости от того, какому изотопу водорода принадлежит спектр

служат основными при различных физических измерениях. Ее точка плавления принимается за 0° , точка кипения за 100° , плотность за единицу и т. д. И вот оказывается, что существует вода, которая плавится не при 0° , кипит не при 100° и имеет плотность на 11% больше обычной.

Неудивительно, что тяжелая вода вызвала большой интерес, и целый ряд химиков, физиков и биологов занимается изучением свойств тяжелой воды и других соединений тяжелого водорода. В настоящее время ряд лабораторий располагает уже значительными количествами тяжелой воды. В лаборатории Принстонского университета в США имеется больше 100 см^3 чистой тяжелой воды. Чтобы ее получить, пришлось вероятно разложить несколько тонн воды из промышленных электролизеров.

Ряд иностранных фирм продает теперь тяжелую воду для лабораторий, причем цена составляет 80 долларов за грамм 99,5%-й тяжелой воды.

Большое число исследований, посвященных изотопам водорода, потребовало установления специальной терминологии. Было предложено называть легкий изотоп водорода протием, а тяжелый — дейтерием (от греческих слов «протос» — первый и «дейтерос» — второй). Эта терминология употребительна в США.

В Англии предпочитают название дитлоген. В формулах тяжелый водород обозначают H^2 или D.

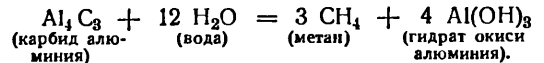
Наряду с тяжелой водой получены дейтоаммиак NH^2NH^2 , хлористый дейтерий H^2Cl (аналогичный хлористому водороду) и ряд других соединений.

Точные измерения показали, что атомный вес протия H^1 равен 1,00778, а дейтерия H^2 — 2,0136 (по отношению к главному изотопу кислорода, принятому за 16).

Физические свойства тяжелой воды изучены довольно подробно. Некоторые из них отличаются от свойств обычной воды весьма мало, другие же — довольно значительно. Различие в свойствах, как правило, уменьшается с повышением температуры. Следует отметить большую разницу в вязкости: вязкость тяжелой воды превышает вяз-

кость обычной при 20° на 25%, а при 5° даже на 31%. Растворимость солей в тяжелой воде меньше, чем в обычной.

Но особенно резко выступает разница свойств изотопов водорода в скоростях химических реакций. Она невелика для реакций, идущих при высокой температуре, но весьма значительна для реакций, протекающих при комнатной температуре. Мы уже знаем, что при электролизе дейтерий выделяется в 5 раз медленнее, чем протий (это число несколько меняется в зависимости от материала электродов). Особенно резко это различие в скорости выступает в реакции образования метана. Обычный лабораторный способ получения метана состоит в разложении воды карбидом алюминия при комнатной температуре:



При попытке получить таким же способом из тяжелой воды дейтерометан оказалось, что реакция при комнатной температуре не идет: эта реакция пошла лишь при нагревании до 65° , причем при 80° она шла в 23 раза медленнее, чем с обычной водой при той же температуре (опыт Эрея и Прайса).

Особый интерес для химиков представляет возможность применения тяжелого водорода для обнаружения реакций, которые раньше было невозможно наблюдать, именно — реакций обмена атомами водорода между различными веществами. Рассмотрим такой пример.

Сахар содержит в своем составе водород (формула $C_{12}H_{22}O_{11}$). Растворим сахар в воде. Обмениваются ли молекулы растворенного сахара атомами водорода с молекулами воды, или же атомы водорода, входившие в его состав, остаются все время связанными в молекуле сахара? — Раньше ответить на этот вопрос было невозможно, теперь же с помощью тяжелой воды его легко решить. Растворим сахар в тяжелой воде (не обязательно стопроцентной), затем выпарим раствор и соберем воду. Если между сахаром и водой происходит обмен атомами водорода, то содержание тяжелого водорода в во-

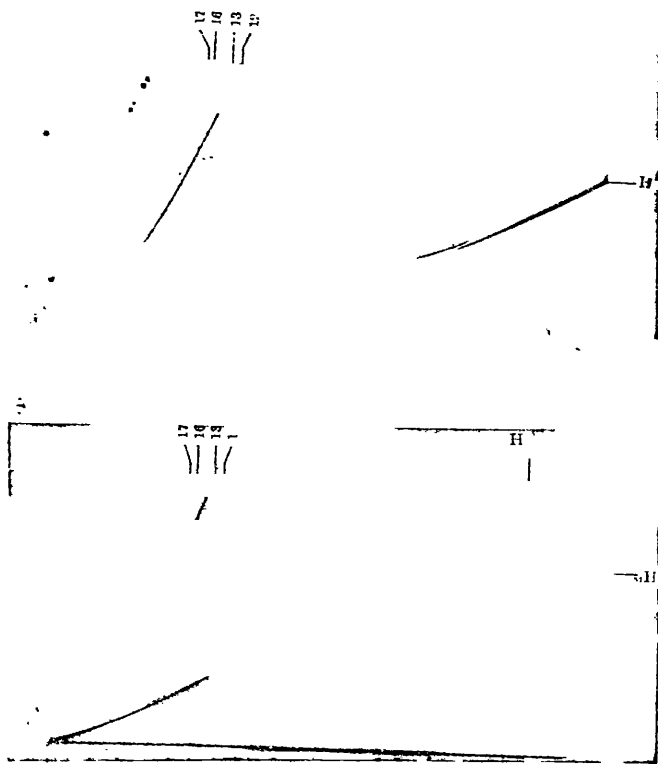
де, а следовательно и плотность должны уменьшиться, так как часть тяжелого водорода заменится легким водородом сахара. Если обмена нет, то плотность воды должна остаться прежней. Такой опыт сделан Бонгофером, и оказалось, что действительно сахар, растворенный в воде, обменивается с водой атомами водорода.

Теперь уже есть ряд исследований такого рода, приносящих часто (как в приведенном примере) неожиданные для химиков результаты.

Всеобщий интерес вызывает физиологическое действие тяжелой воды. Еще до того, как Льюису удалось получить воду с большим содержанием H^2 , им было высказано предположение, что тяжелая вода не будет поддерживать жизнь и должна умерщвлять высшие организмы. Как только в распоряжении Льюиса оказалось достаточное количество тяжелой воды, им были поставлены опыты для проверки этой мысли. Он нашел, что семена табака не прорастают в чистой тяжелой воде. Семена не проросли в течение трех недель, в то время как в обычной воде при тех же условиях семена проросли через два дня.

Вскоре Тэйлор и другие сотрудники Принстонского университета, располагавшие большим количеством тяжелой воды, исследовали ее влияние на водные организмы—головастиков, рыб, плоских червей и простейших (парамеции). Высокопроцентная тяжелая вода (92%) оказалась для всех испытанных животных ядовитой. Так например, головастики погибали через час после того, как они были помещены в тяжелую воду. Простейшие сопротивляются ядовитому действию тяжелой воды значительно дольше—смерть наступает лишь через 48 часов

Наконец, Льюис испытал влияние тяжелой воды на теплокровное животное. Он взял трех маленьких белых мышей, поместил их в одинаковые условия, но одну из них поил тяжелой водой. В три приема мышь, весом в 10 г, выпила 0,54 г 87%-й тяжелой воды и 0,26 г 71%-й тяжелой воды, что соответствует в сумме 0,66 г чистой H^2H^2O . «Это,—говорит Льюис,—эквивалентно, если пересчитать по весу, тому, что человек выпил бы 4 или 5 л тяжелой воды». К удивлению Льюи-



Следы, производимые ударами атомов на фотопластинке при исследовании изотопов водорода при помощи масс-спектрографа Астона. В масс-спектрографе заряженные атомы летят в электрическом поле. Действие поля отклоняет атомы от прямолинейного пути в зависимости от их массы и величины заряда. На верхнем рисунке масс-спектр обычного водорода H^1 , а на нижнем—смеси легкого и тяжелого водорода H^1 и H^2 . Цифры обозначают порядковые номера изотопов кислорода и углерода

са, мышь не умерла, однако она проявляла заметные признаки отравления. В то время как две другие мыши спокойно ели и спали, мышь, выпившая тяжелую воду, стала очень беспокойной, бегала взад и вперед и большую часть времени лизала стеклянные стенки сосуда, в котором она находилась. Чем больше она пила тяжелой воды, тем сильнее становилась ее жажда; она выпила бы, вероятно, гораздо больше, если бы у Льюиса не исчерпался его запас тяжелой воды.

Льюис на основании этого опыта приходит к выводу, что тяжелая вода вовсе не так уж ядовита, как это думали вначале. Интерес к тяжелой воде в настоящее время вызван главным образом ее научным значением.

Можно предполагать, что вследствие резкого физиологического действия тяжелая вода найдет себе применение в медицине. У нас в Союзе исследования тяжелой воды ведутся в Ленинграде—в лаборатории проф. Жукова, в Ленинградском институте химической физики и др. местах.