

國家圖書館



002577353

重氫與重水

千谷利三著

張墨飛譯



Handwritten:
23rd Dec 1941
7482000.00

重氫與重水

千谷利三著

張墨飛譯



國家圖書館典藏
由國家圖書館數位化



重 氫 與 重 水

三十年六月初版 三十六年三月再版
每冊定價國幣一元四角

| | |
|-------|-------------|
| 著 作 者 | 千 谷 利 三 |
| 翻 譯 者 | 張 墨 飛 |
| 發 行 者 | 開 明 書 店 |
| | 代 表 人 范 洗 人 |
| 印 刷 者 | 開 明 書 店 |

有 著 作 權 * 不 准 翻 印

原 序

水與吾人日常生活之關係至切，且又爲人生之重要物質，世俗稱爲百藥之長，良有以也。對於科學家而言，則欲得純態之物質未有簡易如水者，故選其密度爲質量測定之單位，選其比熱爲熱量之單位，且採其沸點及熔點，以爲溫度之標準焉。

氫亦爲關係吾人之重要元素，科學家且精密研究之，謂爲一切物質之本，決無不當。就科學家之立場言，易得單體如氫者實不多觀。

然在今日之下，事有不得不再加考慮者焉。緣 1923 年之終，美國之一隅，舉重氫及重水發見之烽火，影響所及，除化學以外，即物理，生物醫學以及一切科學之範圍，莫不有被其侵及之形勢。

自來學界之風尚，對於一研究問題，大抵必集多數專家之協力以爲功，於此新發見之重氫重水問題，尤有愈覺不可或缺之感。惟此類有關之研究報告，殆祇散見若干專門之雜誌，頗有不易訪覓一冊專集之憾。筆者有鑒及此，竊不自揣其淺陋，爰執筆而成此小冊。竊謂此種知識，方在急激進展之際，今日之新知，難免明日之黃花，幸海內外賢達，不吝指正，以冀滿珠完璧，則筆者喜出於望外矣。

本書取材大抵以 1934 年月以前所發表之論文爲據。卷末並附名詞對照表，聊供閱者之參考云爾。

千谷利三



黃 序

當我國二十一年春，美國尤雷、穆費、勃立克維特三氏發見重氫與重水，從茲化學領域中頓增一「同位素」研究之園地，頗使人起新知無窮，鑽研不盡之感。考尤穆二氏為可倫比亞大學教授，勃氏則供職於美國度量衡局；其研究重氫重水也，通力合作，始終不懈，洵堪為吾人之楷模。

溯西洋科學之東瀛，雖已多年，論者每致其根基脆弱，不能與人並駕。願學者於競覽西學之際，率多志不在焉，遑望其終生苦求。故甫有遠詣，便轉仕途，或致質遷；既皇皇於利害之得失，輒忘學問為何事，此學術之所以不昌，而科學救國之為用不著也！近年政府屢屢揭發提倡科學之旨，並撥巨款以辦科學研究機關，誠以科學之於人羣，實足以減其疾苦，增其福利，且致國家於富強。由是應知科學研究之新趨勢，應側重其社會之功用，以及合理之合作與分配焉。

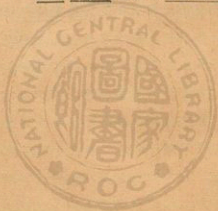
雖然歐美科學之進步，日新月異，國人治之者不獨終生研求，亦應從事翻譯，而求其易了然於國人。我國科學者之於西學，果能彼有新知，我有新譯乎？不然，時代遷移，吾人仍孜孜於陳法舊章，寧毋蹈刻舟求劍與夫事倍功半之謨乎！

學友張墨飛女士，供職銀行界有年，公餘之暇，不忘所學，且喜從事譯作；茲又見其新譯重氫與重水一書。書成，徵序

首於余，余於張女士之勤學自勵固欽之久矣。誠以其人所治與所學，雖截然兩事，而能各不相忘，且時發表其所學，以求有助於世，自立立人，自達達人，當茲叔世，有幾人哉！謹綴數言，以嘗吾心之所欲言，非敢謂序。

中華民國三十年二月二日

銅山黃素封謹序於人和化學製藥廠



目次

第一章 重氫及重水之發見

- | | |
|--------------------|-------------------|
| § 1 總說..... 1 | § 4 重水之發見..... 5 |
| § 2 重氫存在之預測..... 2 | § 5 重氫之存在量..... 9 |
| § 3 重氫之發見..... 3 | 第一章 參考文獻..... 11 |

第二章 重水之製法

- | | |
|-----------------------|----------------------|
| § 6 重水之電解濃縮..... 13 | § 11 鹼性電解法..... 18 |
| § 7 電解濃縮之原料水..... 13 | § 12 礆性電解法..... 21 |
| § 8 電解分離係數..... 14 | § 13 電解濃縮之原因..... 22 |
| § 9 恆容電解與減容電解..... 15 | § 14 重氫之濃縮..... 25 |
| § 10 酸性電解法..... 17 | 第二章 參考文獻..... 27 |

第三章 重水之性質

- | | |
|------------------------------|----------------------|
| § 15 重水之物理性質..... 29 | § 18 重水之化學性質..... 35 |
| § 16 輕重兩水混合溶液之 性質..... 32 | § 19 重水之生理性質..... 48 |
| § 17 重水之分子..... 34 | 第三章 參考文獻..... 41 |

第四章 重氫之性質

- | | |
|----------------------|--------------------------|
| § 20 重氫之原子量..... 43 | § 24 重氫與水之反應..... 50 |
| § 21 重氫之物理性質..... 53 | § 25 輕重兩氫反應速度之差異..... 51 |
| § 22 重氫之分子..... 45 | § 26 重氫之光譜..... 53 |
| § 23 重氫之化學性質..... 47 | 第四章 參考文獻..... 58 |

第五章 重 氫 核

- | | |
|---------------------|------------------|
| § 27 重氫核之製造..... 61 | 蛻變..... 62 |
| § 28 原子由重氫核之人工..... | 第五章 參考文獻..... 65 |

第六章 重氫濃度之測定

- | | |
|--------------------------|-----------------------|
| § 29 由比重測定重水之濃度 .. 67 | § 31 氫氣中重氫濃度之測定... 71 |
| § 30 由折射率測定重水之濃度..... 69 | 第六章 參考文獻..... 72 |

第七章 重氫之人工濃縮

- | | |
|-----------------------|----------------------------|
| § 32 重氫之人工濃縮..... 73 | § 37 水之分餾..... 78 |
| § 33 氫氘氫之分別擴散..... 74 | § 38 水之分別吸附..... 79 |
| § 34 氫氘氫之分別吸附..... 76 | § 39 水由化學反應而起之分別分解..... 80 |
| § 35 氫氘氫之分別氧化..... 75 | 第七章 參考文獻..... 83 |
| § 36 液態氫之分餾..... 77 | |

第八章 重氫之自然濃縮

- | | |
|--------------------------|--------------------------|
| § 40 重氫之自然濃縮..... 85 | § 42 生物界內重氫之自然濃縮..... 87 |
| § 41 礦物界中重氫之自然濃縮..... 86 | 第八章 參考文獻..... 88 |

第九章 重氫化合物

- | | |
|----------------------|----------------------|
| § 43 重氫化合物..... 89 | § 45 有機重氫化合物..... 91 |
| § 44 無機重氫化合物..... 93 | 第九章 參考文獻..... 93 |

第十章 重氫之命名法

345.11

8767

36

目

次

3

| | | |
|-----------------------|--|------------------|
| § 46 重氫之命名法..... 49 | | 第十章 參考文獻..... 98 |
| § 47 重氫命名法之提議..... 96 | | |

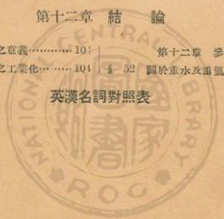
第十一章 超 重 氫

| | | |
|----------------------|--|------------------|
| § 48 超重氫之存在..... 99 | | 第十一章 參考文獻... 103 |
| § 49 超重氫之生成..... 101 | | |

第十二章 結 論

| | | |
|------------------------|--|------------------------|
| § 50 重氫發見之意義..... 104 | | 第十二章 參考文獻... 107 |
| § 51 重氫製造之工業化..... 104 | | § 52 關於重水及重氫之文獻... 106 |

英漢名詞對照表



1283339

國家圖書館



002577353

第一章 重氫及重水之發見史

§ 1. 總說 重氫(Heavy Hydrogen)者，顯名思義，乃質量較大之氫之謂也。如吾人習見氫之質量為 1，則重氫之質量相當於 2，且此二者互成同位元素。即氫之外圍，雖如常氫(普通之氫)之同有一個電子，但其核則有正質子(Proton)二倍之質量。要之，常氫(即輕氫)與此新發見之重氫均為同一元素(即氫)，祇其質量上若對於前者為 1，則後者為 2 耳。本書採用向來同位元素之符號法，以 H^1 及 H^2 之符號代表輕氫及重氫。吾人通常所用之氫，為此二種氫之混合物，其比率大抵 $H^2 : H^1 = 1 : 5000$ ，即含有原子率約 0.02% 之 H^2 ，此種混合物可用 H 一符號表明之。

上述比例，非僅限於氫之本體，即於其化合物中亦然。試以水為例，則其中所含 H^2 相當於 $H^2 : H^1 = 1 : 5000$ 之比。若以人工的方法使常水中 H^2 之濃度增高，則所得之水，其比重較常小為大。例如 H^2 之濃度若就原子率言為 66% 者，則其比重較諸常水應為 1.073。此水可謂之重水(Heavy water)。純重水之組成應為 H^2OH^2 ，此物業已可得，其比重對於常水而言，1 份之重可達 1.1079。此種 H^2 含量極大之重水，其性質視常水不同：如冰點、沸點略高；化學性較不活潑；且對於生體呈毒性。重水問題與重氫發見之關係，既密切而且重要，尤以其對於生體之作用為最堪耐人尋味。

同位元素之發見，爲數既多，當無大書而特書之必要，然如此所得，其量互爲倍數者，則爲前所未有，或亦從來所無。蓋同屬氫元素，尚有質量爲3，即所謂超重氫 H^3 者之存在，捨此而外，實無他例可舉。由此點以觀，重氫發見之重要性，乃不難窺其所在。蓋其質量既有大別，則其他性質亦必有與一般同位元素所未見之差異。上述重水之例，可爲此種差別之明證。將來其他氫化合物之合成，亦將絡繹發現同樣之差異也。要之，重氫之發見，由種種方面觀察，得視爲與新元素甚至一極重要新元素之發見，殊無二致焉。

§ 2. 重氫存在之預測 重氫之發見，初與其他新元素之發見無異，亦決非簡單偶發之事。嚴格言之，遠溯週期律發見之時代，亦非過當。

以原子量爲標準之門德雷業夫 (Mendelejeff) 氏週期系中，曾以預言尙未發見之元素有幾，爲多數學者議論之中心。尤以對於原子量附近氫、氦之元素究有若干，試作種種之計算及推測⁽¹⁾⁽²⁾。彼時曾倡星雲中存有原子量3之氫 (Coronium) 元素，日冕 (Corona) 中存有氫 (Nebulium) 元素，其原子量在0.4左右之說⁽³⁾。

但此等想像，俱隨摩色勒 (Mosely) 氏原子序之出現，以及阿斯東 (Aston) 氏同位元素之發見而自趨消滅。蓋各種元素概爲原子序相同之若干同位元素之混合物，其原子量不過表示此等質量之平均值而已。故不計及原子序，則不足

以與言元素之本質，從而依據原子量之週期律，不得不改爲依據原子序而定。據此新排列法，則位於原子序 1 之氫元素下，即爲原子序 2 之氦，此兩元素間初無插入新元素餘地。

設以質量爲順，欲在 H 與 He 之間，插入其他元素時，則舍此兩者之任一同位元素外無他。即 H 或 He 之有無同位元素乃成爲唯一問題。緣元素原子量之帶有較小數者，概爲同位元素之混合物。例如氫之原子量爲 35.46，可以質量爲 35 者 77%，與 37 者 23% 之混合物說明之。氦之原子量爲 1.008，約帶有百分之一之小數。此小數果爲氫中混入質量較大之同位元素與否，史丹 (Stern) 及 馮爾曼 (Volmer) 兩氏曾作次述之實驗檢測之⁽⁴⁾。使常氫流入毛磁筒中，令其大部分通過器壁擴散以去，然後集其殘留部份，燃之成水。若氫中存有較重之同位元素，則應擴散較難而殘留，由是所得之水，其密度當較常水略大。但實驗之結果，其密度之相差，較之豫期者遙小，兩氏乃有氫不合同位元素之結論。易言之，0.008 之小數，遂歸因於氫原子生成時之能量差即緊束效應 (Packing effect) 所致。

上述氫同位元素之發見，雖未獲有成功，然鑒以下諸元素之同位元素，則絡繹發見，其數與年俱增。結果乃引起同位元素排列之問題。就普通元素而論，若其化學性質之基本，以外圍電子數或原子序爲準時，即得週期系。在同位元素則視其核之結構而定，即以核內之正質子數及電子數爲

準。多數學者認為非如是則對於較輕元素不能有正規之排列⁽⁵⁾⁽⁶⁾。其結果一如門德雷業夫氏週期系之貢獻於新元素發見之預測對於未發見同位元素之推想與有力焉。設在向所認為質量1之氫 H^1 以下，復有質量2及3之氫 H^2 及 H^3 ，又在質量4之氦 He^4 以下，復有一質量為5之 He^5 ，則復次而與鋰之兩個同位元素相連絡，恰甚適當。從而全體之排列，亦得整然有致。又若祇就質量之順序，排列同位元素如次，吾人亦可同意。

| | | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|----|---|---|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| H | | He | | | Li | Li | Be | Be | B | B | C | C | N | N |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 |

據史丹及馮爾曼兩氏之實驗，以為氫原子之帶有小數，僅由緊束效應所致，而非因同位元素而來。此種推想，雖可據氫原子量之自化學方法所測得者(1.00777)，及自質譜儀所測得者(1.00778)極相一致而認為滿意，但前曾以為純粹並採作原子量單位之氧，則確已發見其實為質量16,17及18三種同位元素之混合物。然則據化學方法所測得之氫原子量，與此混合物之氧原子量依整數16.000而定者相反，故與由質譜儀採用正質子之質量為單位所測定者迥相比較不當，應換算其任何一方面之單位方可。如均以 $O=16$ 作單位換算之，則如次：

化學的原子量 = 1.00777

分光的原子量 = 1.00756

兩值顯然不相一致，故氫原子量之帶有小數，若僅以緊束效應說明之，亦顯見不當，是以不得不推想其混有如 H^2 或 H^3 之同位元素焉。

白奇 (Birge) 及 門齊爾 (Menzel) 兩氏據此理想出發，認為用化學的原子量測定之常氫中，若含有按照 $H^2:H^1 = 1:4500$ 之比之 H^2 ，則上述之差，可得而說明之⁽⁷⁾。在另一方面，阿立孫 (Allison) 氏由其獨特之研究，藉磁光法 (Magneto-optic method) 之探索，亦有發見 H^2 之報告⁽⁸⁾⁽⁹⁾。

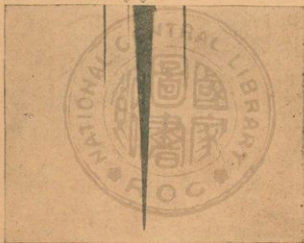
§ 3. 重氫之發見 如前節所述，重氫 H^2 之存在，既可無庸疑義，然其確定的發見，則始於美國哥倫比亞大學尤雷 (Urey)，勃立克維特 (Brickwedde)，及穆費 (Murphy) 三氏之實驗⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾。

氏等以 H^1 及 H^2 之差異，在其所發之光譜，即通稱巴爾麥系 (Balmer series) 之可視部份的明線光譜 (Bright line spectrum) 上可以表現。巴爾麥系 由在紅部之 H_α 線，在青部之 H_β 線，及在紫部之 H_γ, H_δ 等線而成，為氫所發生明線光譜中最易觀察之線。其波長可精密測定或由計算而得之。若有核質量為 2 之 H^2 存在，則計算之結果，較從前之巴爾麥線 在 1 乃至 2\AA 之短波長部分，各呈現相當之明線。然其所以迄未發見者，白奇 及 門齊爾 兩氏認為 H^2 之濃度極小，或被多量 H^1 之明線光度所掩，恰如月明之夜，難辨微弱之星光，其意正復相同也。

是以白奇等三氏乃試行先使 H^2 之濃度增高，若確有 H^2 存在，則其質量既大，應較 H^1 不易揮發，且可認為其相差當視溫度之愈低而愈大。據此，氏等曾於可能的低溫限度，在低壓下將液態氫分餾，使多量液態氫在氫之三相點 (Triple point) 即絕對溫度 $14^\circ K$ 附近徐徐蒸發，集取其最後餽出數立方毫米之氫。在特別注意之下，用高色散率之繞射光柵 (Diffraction grating) 為其光譜照相，結果竟於距通常巴爾麥線 1 至 2\AA 之短波長部份，發見極微弱而明瞭之新線。第一圖中央部份之濃組線為 H^1 之 β 線，其兩側對稱之線，為 H^1 線之鬼線 (Ghost line)。在 H^1 主線之左方，有一雖弱而可明白視出之細線，蓋由 H^2 而來之 β 線也。此種狀態即於其他 α, γ, δ 等線亦復完全相同，且此等新線之波長與下列所示預期之值極相一致。故其為確因重氫 H^2 而來可無疑議。次表為相當於 H^1 與 H^2 兩線間之差，用 \AA 表示者：

| | | α | β | γ | δ |
|---|---|----------|---------|----------|----------|
| 計 | 算 | 1.793 | 1.328 | 1.185 | 1.119 |
| 實 | 測 | 1.791 | 1.322 | 1.188 | 1.096 |

既有此種發見，氏等更以未經濃縮之常氫實行照相，亦得一極微弱而同樣之新線。在此種情形之下， H^2 線之照光本領 (Illuminating power) 僅約及 H^1 線之四千分之一而已。若線之照光本領各與其存在量成比例，則大概 $H^2 : H^1 = 1 : 4000$ 。此結果與前述白奇，門齊爾兩氏所預測者極相一致。重氫 H^2 之存在由是而得確定，此 1931 年 12 月間之事



第一圖

氫同位元素之巴爾麥光譜 β 線

也。氏等在同時更以同樣方法試探超重氫 H^3 之存在，但與此相當之線則終未發見。

§ 4 重水之發見 重氫 H^2 之發見，既如前述，當時卽有急於設計使其分離者。最初著手此項工作者，爲 華許本 (Washburn) 及 尤雷兩氏⁽³²⁾。彼等着眼於水之電解現象。蓋電解含有 H^1 及 H^2 之常水，使分解爲氫氣時，兩種同位元素應有稍異之電溶液壓力 (Electrolytic solution pressure)，又通過陰極薄膜之擴散速度亦應有異，推而以及因電解而行逸散之速度亦異。果爾，則欲藉電解法分別兩種同位元素，當無不可之理。兩氏據此理想，訪藉水之電解法以製氫氣之工場，檢驗其電槽之水，果發見 H^2 之濃度，較諸常水有若干之增加。此可認爲在電解時 H^1 較 H^2 易於逸散，故發出之氫中， H^1 之量平均較多。反之，殘留於電槽之水內，則含有 H^2 較富。

美國加州大學路易士 (Lewis) 教授，聞此結果後，卽與麥唐納 (Macdonald) 氏協力以人工電解法試行重氫濃縮⁽³³⁾⁽³⁴⁾。先以陳舊之電槽水 10 升出發，藉電解法使濃縮至 1 立方毫米或以下而着手。以其所採電槽水爲 0.5 N 之 NaOH 液，氏等爲避免電解終止時鹼之濃度過大起見，乃在電槽水總量 10 升中，僅採原鹼性液 1 升，其餘 9 升則用蒸餾法除鹼，再將二者混合而入電槽。電槽爲一大玻璃筒，其中平行放置 55 平方厘米之鎳板八枚，使交錯以成陰陽二極，通以 250 安培

之電流而行電解。爲防止其結果溶液之溫度上升，而水起蒸發起見，更以流水之銅蛇管入電解槽中，不絕冷却電解液而行實驗。

如此經過數日以後，電解液成爲原容積之十分之一即 1 升。此際鹼仍全部殘留液中，聽之則溶液之濃度未免過大。復自此中取出 900 立方毫米，冷却之，導入二氧化碳，使全部苛性鈉變爲碳酸鈉，更蒸餾而除去之，再與前餘 100 立方毫米之鹼溶液相混，復行電解，於是再於濃縮成十分之一即 100 立方毫米時，更行與前述同樣之操作，以除過剩之鹼。復入小型電槽中使濃縮以至 10 立方毫米。最後之電解尤宜謹慎，宜用冰水冷却電槽之外部，終乃製得約在 0.5 立方毫米左右之最後溶液。以二氧化碳處理之，入真空中蒸餾精製以後，採用小型比重計測其比重，得 1.035。輕水之分子量 $H^1OH^1 = 18$ ，重水之分子量 $H^2OH^2 = 20$ ，假定二者之分子容相等，則 100% 重水之比重應爲 1.111。據此推想，則上述之水中，其所含氫之 31.5% 當爲 H^2 。氏等更以 20 升之電槽水濃縮至 0.5 立方毫時，而測得其比重爲 1.073，即爲 H^2 含量 65.7% 之重水。此乃最初製得之重水，時在 1933 年之夏季。

兩氏更續行上述之法，終得幾近純粹之重水，即製取認成爲 H^2OH^2 之水，竟獲成功⁽¹⁵⁾。特其量極微，僅十分之幾立方毫米而已，然氏等竟以極巧妙之方法，研究其性質，并測定種種物理常數。例如 H^2OH^2 之熔點爲 $3.8^\circ C$ ，沸點爲 $101.42^\circ C$ ，

於25°C之密度爲1.1056。又其密度極大時之溫度較常水之4°C遙高，爲116°。汽壓則較常水爲低，蒸發熱則大，1克分子相當於259卡。

重水最不可思議之性質，乃對於生體之作用。一言以蔽之，即重水有毒。煙草之種子不能在純粹之 H_2O 中發芽，雖在含有50%之重水中，其發芽亦較在常水中爲遲⁽¹⁶⁾。

路易士氏等雖僅就電解所得之微量重水而行研究，然重水獲得之量，則隨時日以俱增，其有關事項之研究，亦從而範圍愈廣。但多數學者研究之結果，大抵與路氏等所得者相若，或相一致。爲文以譽之，重水及重氫，乃成近今科學界之寵兒矣。觀乎路氏等僅以十分之幾立方毫米之試料，確立此新分野之基礎，其超然之慧眼與夫精密之實驗，實足令人敬佩不止。

§ 5. 重氫之存在量 自尤雷氏等發見 H^2 以後，勃雷克奈(Bleakney)氏及卡而曼(Kallmann)，拉薩李夫(Lazarev)兩氏等復用更精確之質譜儀進而確認 H^2 之存在^{(17) (18) (19)}。但 H^2 存在於天然氫中之比例，則發現可驚之差異。例如勃雷克奈氏用質譜儀所得之值爲 $H^1:H^2=1:30,000$ 。此 H^2 之濃度尙不及白奇，門齊爾氏等之預測值及尤雷氏等實驗值之六分之一。郎克(Rank)氏亦得同樣結果⁽²⁰⁾，氏之測定值爲 $H^2:H^1=1:80,000$ 以下。而其所用方法則與尤雷氏等比較巴爾麥線之強度相同。

以上比率，就水中 H^1 與 H^2 之間而言，自亦不能不認為成立。但路易士，麥唐納兩氏在其用電解法濃縮重氫之實驗時，由所得重水之量加以推算，結果認為勃雷克奈氏等之值不無過小。易言之，若採用勃氏等所言之值，則所得之重水，其 H^2 之含量當較多於最初原料水中 H^2 之全量，結果與事實不符。故輕重兩氫之比，仍應以相近於白奇，門齊爾兩氏之預測值 $H^2 : H^1 = 1 : 4500$ 為結論⁽¹⁰⁾。

此二者之差，果因何種原因而來，一時尚不能確定。尤雷氏等雖曾以由氫原子所發巴爾麥線之自己吸收說明之，然猶未見十分明瞭⁽¹¹⁾。

但此種矛盾所在，若着眼於由水之電解而重氫濃縮一事，即不難喚然冰釋。試就路易士氏之實驗着想，殘液中之 H^2 既漸多，反之，則所發出氫之氣體中當然 H^1 較富。勃雷克奈氏等實驗時所用之氫，既由此種電解而來，則其富於 H^1 ，而 H^2 之比量甚少也宜矣。

據上述理想，勃雷克奈，戈爾特 (Gould) 兩氏乃選用最近於天然水之雨水，使通過赤熱之鐵絲而完全分解，則所得氫之氣體，可由質譜儀測得 $H^2 : H^1 = 1 : 5000$ 之值⁽¹²⁾。此值為現今所認為最可靠者。

要之，氫及其一切化合物中， H^2 存在之比率，平均 $H^2 : H^1 = 1 : 5,000$ 就原子率言，即含 0.02% 左右之 H^2 。自來水管中之水亦同。

第一章 參考文獻

1. A. Werner Neuere Anschauungen an dem Gebiete der anorg. Chem., 2 Aufl., (1909).
2. M. Katayama, Sci. Rep. Tohoku Univ., **1** (1912), 171.
3. Bourget, Fabry and Buisson, Compt. rend., **158** (1914), 1017.
4. O. Stern und M. Volmer Ann. Physik, (4) **59** (1919), 225.
5. H. C. Urey, Journ. Amer. Chem. Soc., **53** (1931), 2872.
6. Johnston, *ibid.* **53** (1931), 2866.
7. R. T. Birge and D. H. Menzel, Phys. Rev. **37** (1931), 1669.
8. F. Allison and E. J. Murphy, Journ. Amer. Chem. Soc., **52** (1930) 1796; Phys. Rev., **36** (1933), 1097.
9. F. Allison, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. **4** (1932), 9; J. Chem. Education **10** (1933), 71.
10. H. C. Urey, F. G. Brickwedde and G. M. Murphy, Bull. Amer. Phys. Soc., **6** (1931), 17; Phys. Rev., **39**, (1932), 164, 86; *ibid.*, **40** (1932), 1.
11. G. S. Landsberg, Uspekhi Fiz. Nauk., **12** (1932), 343.
12. E. W. Washburn and H. C. Urey, Proc. Nat. Acad. Sci., **18** (1932), 496.
13. G. N. Lewis, Journ. Amer. Chem. Soc., **55** (1933), 1297.
14. G. N. Lewis and R. T. Macdonald, Journ. Chem. Phys. **1** (1933), 341.
15. G. N. Lewis and R. T. Macdonald, Journ. Amer. Chem. Soc., **55** (1932), 3357.
16. G. N. Lewis, Journ. Amer. Chem. Soc. **55** (1933), 3503.
17. W. Bleakney, Phys. Rev., **39** (1932), 536; *ibid.* **41**, (1912), 32.
18. H. Kallmann and V. Lazarev, Naturwiss., **20** (1932), 206; 472.
19. P. Zeeman and J. de Gier, Proc. K. Akad. Wetensch. Amsterdam, **36** (1933), 509; 716; *ibid.* **37** (1934), 2.

20. E. H. Rank, *Phys. Rev.*, **42** (1932), 446.
21. H. C. Urey, F. G. Brickwedde and G. M. Murphy, *Phys. Rev.*,
40 (932), 464.
22. W. Blakney and A. J. Gouid, *Phys. Rev.*, **44** (1933) 265.



第二章 重水之製法

§6. 重水之電解濃縮 電解水時，含有輕氫之水較含有重氫者分解為速，從而所生氫之氣體中，其所含輕氫亦較常氫為多。反之，殘留之電解液中，則重氫之濃度漸次增大，故由水之分別電解，可得含有富於重氫之水，亦即製取重水之法也。此法始自華許本、尤雷兩氏之設想⁽¹⁾，嗣經路易士、麥唐納兩氏據以製作濃厚重水獲得最初之成功⁽²⁾⁽³⁾，終乃成為製造重氫或重水之最普通方法。實則由電解以分離同位元素之理想，蓋由來也久矣。1923年，肯道爾 (Kendall) 氏曾用此法試行分離汞之同位元素，但未得確實之結果⁽⁴⁾。蓋可認為汞之本身原子量極大，若干單位之質量差，不及全質量之幾許，且同位元素電溶液壓力之差亦甚微小，有以致之。但就輕重兩氫而言，則其質量差之比甚大，故此點不能不認為絕大便利。

電解之方法極為簡單，即如常法之加酸鹼，或鹽類等適當電解質於水，插入相當之電極以行電解，排除所生之氫，氧兩氣，則殘留之電解液中，重水漸富。但此處有與通常方法不同者，即在電解時溶液之容積雖減，不能加入新水補充之。如以十升之電解液出發，則非使濃縮至數立方毫米時終歸無功。其理由當俟第9節說明之。

§7. 電解濃縮之原料水 用於重水電解濃縮之水，雖

取普通之自來水亦無不可。但採用藉水之電解以製氘，氧等工廠之電槽水者較多，蓋其中所含重氘之濃度，有因長期電解而較常水增加若干之利也。易言之，電槽水之使用年代愈久者愈妙。其濃度增加之比率，若以自然水之如自來水者，其中重氘之原子率為 0.02% 左右，則通常約當其二倍左右。郎克氏曾對於連續使用五年之電槽水加以檢驗，測得重氘之原子率為 0.03%⁽⁶⁾，其增加比率之微小出於意外。考其原因，蓋水因電解而消費，乃不絕注加新水以補充之，為減少電解液之電阻計，通常恆採氫氧化鈉之溶液為電解液，且使其濃度增達可能限度。他如增高電解液之溫度等，亦應加以考慮，其說明容於後章述之。凡此種種，均足以影響重水濃縮之效率。

依電槽同樣之理由，則鋁鎂槽之水或鉛蓄電池之水等，亦可謂重氘之濃度均有若干之增加者，但其比率則因測定者而言人人殊，尙不能謂為確定無疑也⁽⁶⁾⁽⁷⁾⁽⁸⁾⁽⁹⁾。

§8. 電解分離係數 電解水時，何以輕氫 H^1 之逸散，較諸重氫 H^2 為速，此問題可暫置不論。姑先就殘液中重氫濃度之如何增加討論之。

設於電解之某一瞬間，電解液中所存輕氫之全量為 H^1 克分子，重氫為 H^2 克分子，則由此瞬間的電解減少之比率，以輕氫方面為大。此事可用次式表示之：

$$\frac{dH^1}{H^1} = \alpha \frac{dH^2}{H^2}$$

上式中 α 代表大於1之某常數，稱為電解分離係數(Electrolytic separation coefficient)⁽¹⁰⁾。此係數之值愈大，則輕重兩氫之分離愈行有效。實際上雖隨實驗之條件而異，但其值大約在2與6之間。即輕氫因電解而逸散之速度，大於重氫數倍。有時又有以 α 之逆數稱為分離係數者⁽¹¹⁾，此時則其值愈小而分離能率愈佳。總之， α 一係數，在比較濃縮法之優劣上為一重要之數值殆無疑也。此法得實驗的求出之。先將上式改書如次：

$$d \ln H^1 = \alpha d \ln H^2$$

就有限之時間將兩邊行定積分，即得次式：

$$\alpha = \frac{\log H^{1'} - \log H^{2'}}{\log H^{2''} - \log H^{1''}} \dots \dots \dots (1)$$

$H^1 H^2$ 代表電解開始及終止時各氫之全量。由上式可知，無論用任何單位均無關係，但最宜注意者，即在電解過程中不得補充新水。以上理論並不限於電解，其適用於一切濃縮法自不待言。如以此法求分離係數，乃得比較其分離能率焉。

§9. 恆容電解與減容電解 當施行水之電解時，原則上有二種方法⁽¹²⁾。其一，如由電解製造氫氧之際，由電解而消失之水加新水以補充之，使電解液之容積常保持一定。此法可暫稱為恆容電解。其二，由電解而消失之水無待補充，即使多量之水一氣縮至少量為止。此種電解法，可暫稱

爲減容電解。

重氫之濃縮以利用後者即減容電解爲有效。反之，如行恆容電解，則始而殘液中重氫之濃度雖增，但終達一定常狀態而止，此後重氫之濃度即與電解之時間無關。施行長時間恆容電解之結果，設已達此定常狀態時，則在此種狀態下所生之氣體，其中 H^1 與 H^2 之比率與補充之水中者相同。換言之，在定常狀態下逸出輕氫與重氫之比，與天然水中二者之比相等。設以 K 代表此種比率，則如次：

$$\frac{dH^1}{dH^2} = K$$

但據分離係數之定義，則有次列關係：

$$\frac{dH^1}{H^1} = \alpha \frac{dH^2}{H^2}$$

由以上兩式，可得兩氫全量之比如次式：

$$\frac{H^1}{H^2} = \frac{K}{\alpha}$$

即在定常狀態下，殘液中兩氫之比爲 K/α 。 K 值約爲 5000， α 值最好亦不過在 5 左右，故 $H^2 : H^1 = 1 : 1000$ 。即行恆容電解時，重氫之濃度約達天然水之 5 倍左右，嗣後必不復再增。工場等之電槽水雖經常年使用，而重氫之增加極微者，此爲主要原因之一也。

更就電解之際，不補充新水，即就減容電解而論。在此種

情形下，輕氫逸散之比率較重氫逸散之比率當大分離係數倍。故若假定分離係數為5，則重氫減少現存量之一份時，輕氫減少五份，依此類推，當後者之速度收斂為零，乃終得僅含重氫之水。嚴格言之，當然須經無限之時得，全容積成爲無限小量時方能成功，但實際上在有限時間以內，固亦可得純粹之重水也。

以上討論曾假定分離係數始終具有一定之值。此確爲一種假定，事實上因兩氫濃度之比率，尙有變化也⁽¹⁾⁽²⁾。雖然就全體而論，其理論之所據，則初無二致。

§ 10. 酸性電解法 重氫之電解濃縮，其採用酸性水溶液之方法者，可曾稱爲酸性電解法。此法初由華許本，尤雷兩氏所創⁽¹⁾，嗣後沿用者亦復不少⁽²⁾⁽³⁾⁽⁴⁾⁽⁵⁾。電解質專用硫酸，電極用鉑固佳，但爲價廉計，則用鉛最爲普通。惟用鉛時陽極常被過氧化鉛之膜陰極則受方析態(Nascent state)氫之侵蝕，表面呈月狀外觀，兩者均易剝落，故有注意之必要。

硫酸之濃度據種種試驗，可認爲自 2 N. (約 10%) 以至 0.01 N. (0.05%) 者俱有濃縮之效，採用此種方法，分離係數之值，常隨測定者之不同而略異。但今日得以 $\alpha = 2.5$ 附近之值爲平均數，設以 α 之值代入第八節(1)式而計算之，則大抵電解液之容積每成爲 2000 分之 1 時，重氫之濃度百倍之。

易言之，如以最初重氫濃度平均爲 0.02% 之自來水十升縮至數十立方毫米時，則可得約 2% 之重水。但實際上因電

解過程中之蒸發，以及氫氣由電極發生時呈細霧，而電解液常有若干之損失，故能率恆較上述之值略小⁹⁹。為防止此種損失起見，乃不得不隨時用流水冷却電槽，或施其他適當之方法以補救之。

以上之操作，其分解而消失者為水，最初加入之硫酸，固依然全部殘留於溶液，其濃度終乃未免過大，故不得不用適當之方法除去之。但如第18節所述，硫酸之氫原子與水之氫原子不絕發生互換反應，故在水中重氫之濃度增加時，硫酸中之氫，亦以同樣之比例而增加重氫，若僅由蒸餾等法以分離硫酸時，則既經濃縮之重氫，亦將同時損失其一部。為防止此項損失計，須行之如次⁹⁹。設於電解液之全容積達最初之1/2，即硫酸之濃度達2倍時，取此殘液之半，用無水碳酸鈉中和之。蒸餾此中和液，最後更灼熱而使硫酸鈉晶體之結晶水等悉行餾出。復以此餾出液加入殘留之半份未中和液中，則液酸之濃度又復如初，如此繼續施行電解，重氫固未有絲毫之損失也。

根據上法，既對於分離之能率無損，且得相當濃度之硫酸溶液，以收減小因電阻而生之能量損失之利。但溶液及其電解時所生之霧，則對於金屬頗具腐蝕性，從而鉛電極之損傷亦甚，此則不免為其缺點。

§11. 鹼性電解法 採用氫氧化鈉或氫氧化鉀等鹼性液為電解液而行濃縮之法，可暫稱為鹼性電解法。自路易

士氏等最初用此法製造重水成功而後⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾，已成為重氫濃縮法之最通行者。路易士氏等之實驗既如第4節之說明，即除採用減容電解而外，在可能上悉做普通氫之電解裝置方法。電極則採用最可能的純粹鎳板，用流水冷却電極，不使溫度上升，以防止因蒸發而起之損失；更用可能的稀氫氧化鈉溶液，以防止電解終了時電解質之濃度過大。據後來之研究更知鹼性電解時，電解質之濃度小而有利⁽¹⁸⁾。又溶液之溫度上升，對於濃縮之能率有損⁽¹⁹⁾⁽²⁰⁾。關於此點，不可不謂路易士氏等之實驗條件，殊屬適當。

總之，若謂現行之鹼性電解法純係路易士氏等之實驗條件者，初無不可⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾⁽²⁰⁾⁽²¹⁾⁽²²⁾。電極殆皆專用鎳板。其他金屬之不為鹼類所侵犯者亦可採用。如鐵之價值最廉，實際濃縮之操作上亦使用之⁽²³⁾。但其易被發生器之氧所侵犯則又有注意之必要。電解質除氫氧化鈉外，採用氫氧化鉀亦可。電解之過程中，若其濃度過大，則不能不仿採用硫酸之例，或單行蒸餾或加酸中和以避免之。最普通之法，莫若通入二氧化碳，使中和而變為碳酸鈉，然後施行蒸餾，終令灼熱驅出結晶水而除去之。此際應加注意者，勿使因溫度上升而生重碳酸鈉，否則有耗費二氧化碳之慮。至於中和之指示劑，則用洋紅(Fuchsin)溶液之類均無不可⁽²⁴⁾。

電解液之氫濃度，約以0.5N(約2%)左右者最為普通。又電流密度，即對於電極面一平方厘米之電流強度，以約0.1

安倍左右最為普通。此等之量雖有若干增減，但對於分離能率則並無影響⁽²²⁾。鹼性電解之際，其分離係數雖隨測定者而略有不同，但定 $\alpha=5$ 附近之數值者最多。⁽¹⁵⁾⁽¹⁹⁾ 若採用此值，則電解液之容積每縮至三百分之一時，重氫之濃度應百倍之。又電解重氫含量較少之自來水等時，此值是否適用則尚有若干疑問⁽²⁶⁾⁽³²⁾，而不能謂之確實。關於此點，當俟第13節中追述之。

茲假定上述分離係數對於電解自來水等之情形亦無不適，則10升之水濃縮為30立方毫米時，重氫之原子率應成為2%。若電解濃度如此增加之水，則所生之氫中亦必含有相當量之重氫。此際所生之氣體不可拋棄，必當設法收回之。即應由適當之裝置，使所生之氫，氧化或燃燒成水，然後再行電解之⁽³⁾⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾⁽²⁰⁾⁽²¹⁾⁽²³⁾⁽²⁴⁾⁽³²⁾。收回之方法或單獨將發生之氫特別收集，直接點火而使燃燒，或用催化劑如鉑黑等使之燃燒，又若其量甚少，則可用赤熱之氧化銅氧化之，亦為安全之一法。然欲將氫氧分別捕集，則裝置既未免複雜，且復有增加電槽電阻之缺憾。此點殊不若逕以電解所生之氣體直接燃燒為便。惟此種混合氣體又為爆鳴氣，故對於其燃燒氧化，自應特加注意。如使發出之混合氣體先自小孔中噴出，然後直接點火，使舉焰而燃燒，或通混合氣體於鉑黑，氧化銅等催化劑上，使再起結合，其法均無不可。但在任一情形之下，均應有一安全之裝置，以防氣體發生緩慢時，爆發

而波及後方電槽之必要。通常恆在電槽與燃燒部份之間，插入充以石英砂之小球，即可阻止爆發波之後退，收回之水可再加入重氫含量相當階段之電解液中，復行電解濃縮之。

既經顧及此等收回方法，則濃縮之效率當然大增。至於電解方法，亦有種種之改良，如不用單一之大電槽而代以多數串聯之小型槽⁽¹¹⁾⁽¹⁸⁾⁽²⁰⁾。或不將濃縮之電解液一一取出，而設法使其連續的由一槽移入他槽，終使濃縮物自然聚集於一處，即代以連續流通法等⁽²³⁾⁽²⁴⁾。因此等方法之適當併用，重氫電解濃縮法之效率，顯有長足之增進，終達原料中之重氫毫無損失，使成爲重水而取出之目的。

此種鹼性電解法自路易士氏等創始以來，終於進展而達工業化。魏白 (Webb) 氏所設立之加州同位元素公司 (The Californai Isotope Co.)，即以採用同法製造重水，重氫及其化合物爲目的，其製造能力據稱每週可得純粹之重水4克。其製品且已輸入各國矣。

§ 12. 鹽性電解法 由電解法何以可使重氫濃縮，此問題姑置不論。但實際上發生濃縮之所在必在陰極而無疑。易言之，即所用電解質之分子中，參與濃縮者在陰游子之一方，而陽游子則無論如何並無變動。例如用氫氧化鈉時，鈉游子趨向陰極，由於某種原因而起輕重兩氫之分離。又用硫酸時則氫游子當然必要而硫酸根則無關。由此以觀，如電解硫酸鈉等鹽類之溶液，則亦應發生重氫之濃縮。

實驗之結果，正與此種理想相符⁽²⁶⁾，且其分離能率至少在同樣條件之下，與用酸或用鹼相較，其程度殆無差異。

硫酸鈉以外，其他鹽類如硫酸鎂等，其水溶液在電解時，能由陰極發生氫者，均可同樣應用。總括此類方法，可暫稱為鹽性電解法。此法對於酸性或鹼性電解法而言，則有種種便利。就中如硫酸鈉等，其分子中並不含氫，又為易於因加熱而放出結晶水者，故在電解濃縮時縱其濃度過大，亦可不必要如酸鹼之施行中和，還可由直接蒸餾除去，乃有重氫並不隨之損失之利。

但在鹽性電解情形之下，對於電極物質之選擇，不得不加以注意。如用硫酸鈉時，鈉游子所向之陰極可用鐵、錳等物，然硫酸根所向之陽極，則非用如鉛等之物質不可。

§13 電解濃縮之原因 自尤雷、華許木兩氏之電解濃縮法創始以來，關於其濃縮之原因，曾有試加種種之說明者⁽²⁷⁾⁽²⁸⁾⁽²⁹⁾⁽³⁰⁾⁽³¹⁾⁽³²⁾。為就其所起反應以來建立確實之理論計，則在種種可能條件之下，均有搜索實驗事實之必要，但鑒於此種實驗，至今尚屬寥寥，故有難得充分證據之憾。是以對於其原因之說明，尚難認為完全明瞭。茲姑就現今一般見解之趨向略述之。

當水之電解時，輕重兩氫之分離，在過程上得想像由次述原因而起：

(1) 輕重兩氫游子移動速度之差異，

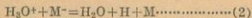
(2) 由兩種游子之電子而起中和速度之差異，

(3) 兩種原子在電極面上結合速度之差異。

此等過程中，究以何說對於兩氫之分離有力，乃有討論之必要。先就(1)而論，如在鹼性電解情形之下，對於氫游子之移動，縱加忽視，但分離之發生，亦應視為與酸性電解同程度或其以上。即兩游子移動度之差異，似不足以認為重要。

今日之最成為議論之中心者，乃他兩種過程，即(2)，(3)兩問題是也。

氫游子在陰極之放電情形，因溶液及電極之性質而必不一致。如行酸性電解，則氫游子應直接放電。如鹼性電解，則可認為氫之過電壓極大時，先行放電者為陽游子，即間接以使氫游子放電者也。但在任何情形之下，使氫游子放電之事實則一，且氫游子在溶液中水化，至少帶有一個水分子，當為事實，故此反應得書如次式：



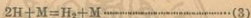
上式示水化之氫游子，為帶有負電荷之金屬所中和。

此反應中，先應加以考慮者為輕重兩游子之差異，即對於二者中和之抵抗程度或過電壓之差是^{GD}。其一為氫游子對於陽電之親和力，其二為兩種氫原子對於水分子結合力之強弱。綜合此兩差異，因上式所示中和反應進行上必要之賦與能(Energy of activation)以重氫方面為大，故知其中和較難，遂殘留而被濃縮。若此種根據中和抵抗差之說明

果確，則分離之能率應應陰極之物質無關。此點大體上雖能與事實相一致，但分離係數猶因電極物質而略有不同，故(3)之氫原子再結合反應，復有加入考慮之必要。

試從另一方面着想，若氫游子中和之反應極速，與可以供給氫游子之水之解離反應，常在平衡狀態時，則過電壓不能促起兩種氫之分離差異。

於是乃復有(3)氫原子再結合之速度問題，代此理想而起⁽³²⁾。



式中M表示電極之金屬原子。此反應之速度，第一應與氫原子之量成比例。嚴密言之，即當其在賦與狀態之輕重兩種氫游子之量，各成比例。又若(2)之中和反應常呈平衡狀態時，則兩種氫之逸散速度與在賦與狀態之兩種氫游子之量成爲比例，全無二致。故在賦與狀態之兩種氫原子或游子之量之比，應與電解液內兩種同位元素之比例，及其平衡常數等熱力學的相結着，得自此等諸量算出之。從而分離係數之值亦有在理論上求得之可能。按此方針計算，則分離係數並非完全一定者，可隨電解液中同位元素之組成而變，在普通條件之下，當隨重氫濃度之增加而亦有若干之加增⁽³²⁾。可以確定之實驗值，雖尙未得，但至少就定性方面言之，則與事實相一致⁽²³⁾⁽³²⁾。

若兩種氫之分離，僅由上述之差異而來，則分離係數應祇

隨電解液之性質，溫度，濃度等而變，而與陰極物質無關。實驗之結果，雖大體上與前述之事實相一致，但由於陰極物質之性質，分離係數在相當範圍之內亦尚復有變化⁽³²⁾。蓋在陰極表面所析出賦與狀態之兩種氫原子，未必全在自由狀態，與電極面之金屬原子或溶液中之分子，亦尚有一部份成結合之狀態也。結果則賦與原子再結合而成爲氫分子之速度，完全與自由原子之情形不同。故其束縛之程度愈大則兩種氫之再結合速度之相差愈小。分離係數亦當然愈小。然則此種現象之與電極性質等具有密切關係，無待贅言矣。綜括以上種種條件，均可認爲引起輕重兩氫分離之原因。

§ 14. 重氧之濃縮 由水之電解而起氫同位元素 H^1 及 H^2 之分離，既如上述。其另一成分之氧，於 O^{16} 之外，尚有 O^{17} ， O^{18} 共三種同位元素，吾人亦已知之。此中 O^{17} 雖屬極少，但 O^{18} 則以 $O^{16} : O^{18} = 500 : 1$ 之比而存在。故 H^1 及 H^2 在陰極分離時， O^{16} 及 O^{18} 亦應同樣在陽極分離。若然則電解起始所發之氫氧兩氣體，當各富於輕同位元素，若令二者再行結合，即可得比重稍輕之水。復將此水電解再使兩極所生之氣體化合，如是反覆操作，終乃應得組成純爲 $O^{16}H^1_2$ 之輕水 (Light water)。此種實驗 華許本，史密斯 (Smith) 富蘭生 (Franksen) 三氏正在試行之中。反之，由電解所得之重水中，重氧如 O^{18} ， O^{17} ，亦應與重氫同時被濃縮。據 魏勃氏 之實

驗，會謂工場電槽水之密度，其增加之原因，半由重氧之濃縮而起⁽²⁶⁾。但此處有應加考慮者：若同位元素性質之差異（至少在定性的方面言之）可由其質量之差而定，則 O^{16} 與 O^{18} 之不同，較諸 H^1 及 H^2 之情形當然微乎其微。氧因電解而濃縮之比例，其程度當然不能與氫同日語也。

據路易士，麥唐納兩氏之實驗，因電解濃縮而增為比重1.000051之水，用鐵棉還元而成為氫，使與常氧再起化合時，則得比重與上類相同之水。反之，以常氫還原由上述實驗所得之氧化鐵，則所得之水與常水有同一密度。易言之，即至少可認為在此種程度之重水，其被濃縮者僅為重氫，結果重氧並無增加⁽²⁷⁾。

又據泰洛(Taylor)瑟爾胡(Selwood)兩氏實驗之結果，認為 O^{18} 不能由電解而濃縮⁽²⁸⁾⁽²⁹⁾。但勃雷克奈及戈爾特兩氏用極銳敏之質譜儀檢查98%之重水，則又得檢出 O^{18} 之增加⁽³⁰⁾。然就吾人普通所行之電解法言之，如認為 O^{18} 不起濃縮，似無不當。

第二章 參考文獻

1. E. W. Washburn and H. C. Urey, Proc. Nat. Acad. Sci. **18** (1932) 496.
2. G. N. Lewis, Journ. Amer. Chem. Soc., **55** (1933) 1217.
3. G. N. Lewis and R. T. Macdonald, Journ. Chem. Phys., **1** (1933), 341.
4. J. Kendall, Journ. Amer. Chem. Soc., **55** (1933), 2612.
5. C. H. Rank, J. Chem. Phys., **1** (1933) 750.
6. J. L. Newell and J. B. Ficklen, Journ. Amer. Chem. Soc., **55** (1933), 2167.
7. E. W. Washburn and E. R. Smith, Eur. Standards J. Research **12** (1934), 305.
8. W. Uhlmann, Naturwiss. **22** (1934), 119.
9. A. Güntherschulze und F. Keller, Z. Elektrochem. **40** (1934), 182.
10. B. Topley and H. Eyring, Nature. **133** (1934), 292.
11. T. Titani, K. Kurano, M. Harada, Bull. Chem. Soc., Japan, **9** (1934), 269.
12. E. W. Washburn, E. R. Smith and M. Frandsen, Journ. Chem. Phys., **1** (1933), 288, Bur. Standards J. Research, **11** (1933), 453.
13. C. H. Collie Nature, **132** (1933), 568
14. K. F. Bonhoeffer und G. W. Brown, Z. Physik. Chem., **B. 23**, (1933), 171.
15. H. Erlenmeyer and H. Gärtner, Helv. Chem. Acta, **17** (1934) 30.
16. W. D. Harkins and G. Doede, Journ. Amer. Chem. Soc., **55** (1933), 4330.
17. H. S. Taylor and H. Eyring, Proc. Am. Phil. Soc. **72** (1933), 255.

18. H. S. Taylor, H. Eyring and A. A. Frost, *Journ. Chem. Phys.*, **1** (1933), 823.
19. 4 堀義路, *科學*, **4** (1934), 237.
20. K. Schwarz, L. Kuehler und H. Steiner, *Z. Elektrochem.*, **40** (1934), 298.
21. P. Hartock, *Proc. Phys. Soc.*, (London), **46** (1934) 277.
22. R. P. Eell and J. H. Wolfenden, *Nature*, **133** (1934), 25.
23. L. C. Anderson, J. O. Halford and J. R. Bates, *Journ. Chem. Phys.*, **2** (1934), 342.
24. H. C. Urey and M. H. Wahl, *Phys. Rev.*, **45** (1934), 576.
25. W. A. Webb, *Ind. Eng. Chem., News Ed.*, **12** (1934), 63.
26. T. Titani, K. Okabe and M. Harada *Bull. Chem. Soc., Japan*, **9**. (1934), 272.
27. H. Eyring, *Proc. Natl. Acad. Soc.*, **19** (1933), 78.
28. H. Eyring and A. Sherman, *Journ. Chem. Phys.*, **1** (1933), 345.
29. M. Polanyi, *Naturwiss.*, **21** (1933), 316.
30. B. Topley and H. Eyring, *Journ. Amer. Chem. Soc.*, **55** (1933), 5058.
31. R. P. Bell, *Journ. Chem. Phys.*, **2** (1934), 164.
32. B. Topley and H. Eyring, *Journ. Chem. Phys.*, **2** (1934), 217
Nature, **133** (1933), 292.
33. H. S. Taylor and P. W. Selwood, *Journ. Amer. Chem. Soc.* **56** (1934), 998.
34. P. W. Selwood and A. A. Frost, *Journ. Amer. Chem. Soc.* **55** (1933), 4335.
35. W. Bleikney and A. J. Gould, *Phys. Rev.*, **45** (1934), 281.
36. W. R. Smythe, *Phys. Rev.*, **45** (1934), 199.

第三章 重水之性質

§ 15. 重水之物理性質 水之密度,沸點,及熔點等,既被採作諸量之單位或標準,但自其中重水之發見以來,因其含量之增減,則諸量究應如何隨之而變,實爲一至有興味之問題。

先就密度而論,則隨重水濃度之增加以供增,一如吾人之想像。但密度增加,光之折射率則隨之減小,且沸點及熔點升高,亦甚明瞭^①。然則欲知純粹重水 H_2O^{18} 之此等變化果能達於如何程度,則非製備最純粹之試料不可。此問題首由路易士,麥唐納兩氏着手試驗^②。氏等曾由第四節所述之電解法,製得可以認爲幾近純粹之重水 0.3 立方毫米。以小型之比重計測得其密度爲 1.1059。以輕水分子量爲 18,重水之分子量爲 $\text{H}_2\text{O}^{18} = 20$,若假定二者具有相等之克分子容積,則純重水之比重應爲 1.111。爲慎重起見,再將上得重水濃縮至 0.12 立方毫米,復測定其比重,得 1.1053。即密度已不因電解而起變化,故大體上可認爲純粹之重水矣。取兩值之平均數 1.1056 暫定爲 25°C. 時重水之比重(常水=1)。兩氏用此微量之試料,以極妙之方法測定其種種物理性質,於是乃告成功。次示兩氏所得結果之一部分。但比重係於同溫度之下採常水之值作爲標準者。又最後一行,爲泰洛,斐爾胡,弗洛司脫(Frost)等氏嗣後用多量重水測得之值,

當於以後說明之⁽⁶⁾⁽⁷⁾。

| | 常水 | 重水 (L. M.) | 重水 (T. S. F.) |
|--------------|---------|---------------|------------------|
| 比重 (25°) | 1.0000 | 1.1056 | 1.1079 |
| 熔點 | 0.00° | 3.8° | 3.82° |
| 沸點 | 100.00° | 101.42° | — |
| 黏滯性 (20°) | 0.01009 | 0.01260 | 0.01260 |
| 表面張力 (20°) | 70.6 | — | 67.8 |
| D線之折射率 (20°) | 1.3320 | — | 1.4283 |

路易士,麥唐納兩氏更於20°與110°之間,比較兩種水之氣壓,其結果如次:

| 溫度 | 20° | 30° | 40° | 50° | 60° | 70° | 80° | 90° | 100° | 110° |
|-------------|------|------|------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $P_1 - P_2$ | 2.3 | 3.9 | 6.1 | 9.1 | 13.1 | 18.0 | 23.9 | 30.7 | 38.4 | 47.0 |
| P_2/P_1 | 0.87 | 0.88 | 0.89 | 0.90 | 0.913 | 0.923 | 0.933 | 0.942 | 0.949 | 0.956 |

P_1 表常水之氣壓(水銀毫米), P_2 表重水之氣壓。兩者之差雖因溫度愈高而愈大,但其比則隨低溫而反增。分離兩水而使分離時,所以低溫度而較佳者,即因此故。既已測得氣壓即可由其溫度之變化以求蒸發熱,重水對於常水,就一克分子而言,當有259卡。

最後作微細之膨脹計,以測重水之熱膨脹,結果非常有趣。即常水於4°C具有最大密度為人所共知,但重水則較之遙高,在11.6°始達其極大密度。

兩氏更實測兩水而比較其粘滯性,結果如下:

| 溫度 | 5° | 10° | 15° | 20° | 25° | 30° | 35° | |
|----------|-------|-------|-------|-------|-------|------|------|------------------|
| η_1 | 15.19 | 13.10 | 11.45 | 10.09 | 8.95 | 8.00 | 7.21 | $\times 10^{-3}$ |
| η_2 | 19.88 | 16.85 | 14.51 | 12.60 | 11.03 | 9.72 | 8.64 | $\times 10^{-3}$ |

即重水之粘滯性一般較常水為大，溫度愈低而其程度愈著。又表面張力則與粘滯性相反而減小。

重水之粘滯性較常水為大，是可想像重水中游子之遷移率(Mobility)可以減小使然。實測之結果亦然，且其減小之程度，隨游子之種類而相當顯著。次為路易士、度費(Doody)兩氏於常水及幾近純粹之重水中，由比較氯化氫 HCl 與氯化鉀 KCl 之電導度而得之結果⁽⁴⁾。表示溫度 18°C 時各游子遷移率之值。

| | H ⁺ | K ⁺ | Cl ⁻ |
|-----|----------------|----------------|-----------------|
| 常水中 | 315.2 | 64.2 | 65.2 |
| 重水中 | 213.7 | 54.5 | 55.3 |

重水之介質常數(Dielectric constant)較常水為小⁽⁵⁾。25° 時兩者對於無限大波長之介質常數之差約為 1%，此差隨溫度之降低而增大。

路易士氏等之測定，雖僅就十分之數立方毫米之微量重水而行實驗，然後隨相當多量試料之製出，重復實測重水之物理常數者，實大有人在，其結果當於次節中述之。例如泰洛、斐爾胡氏等最近由電解法製得可以認為最純粹之重水數十立方毫米，就以實行同樣之測定。其結果之一部分，曾

記於上表之最後一行⁽⁶⁾⁽⁷⁾。即除關於密度有若干訂正而外，與路易士等之結果完全一致。路氏等僅用十分之幾立方毫米之試料，竟得如此精確之測定值，其實驗之手段，殊足令人驚嘆不止。

唯氏等所得密度之值未免略小。其原因何在乃屬另一問題，但對於重水之處理上則有應加注意者。據泰洛斐爾胡兩氏之研究，如貯濃厚重水於濕潤之器內，或放置濕空氣中，則吸收水分，其比重有略趨減小之傾向。故純粹之重水一如吸濕性之液體，非在特加注意之下處理不可⁽⁸⁾。

§ 16. 輕重兩水混合溶液之性質 純粹重水之物理常數，既於前節中提及，據此諸量，即可算出常水中重水之含量，且便利上對於各級濃度重水之性質亦有研究之必要。此種測定，曾由多數學者尤以泰洛氏一系加以檢討，茲就其結果，簡單說明如次：

欲測定此種溶液之性質，當以如何獲得既知正確組成之溶液最為必要。若將兩種純粹之成分，按照適當比例混合之，於理當然甚合。惟此種實驗猶未能施諸重水。從而如何測知重水之組成，乃復成為問題。關於此點，雖無完全確實之方法可供採用，但若假定重水之密度與組成成比例時，則由密度以推算組成，應無復發生困難。緣輕重兩水之性質極為相似，故可認為如此假定當無大謬。據此計算，以求重水之分子率與其物理性質之關係，列表如次：

重水之物理常數

| | | | | | |
|----------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|
| 重水分子率 | 0 | 30.5 | 62.5 | 91 | 100% |
| 密度 d_4^{20} | 0.9982 | 1.0314 | 1.0364 | 1.0970 | 1.1079 |
| 折射率 n_{20}^D | 1.33293 | 1.33138 | 1.32992 | 1.37849 | 1.52831 |
| 折射率 n_{20}^C | 1.33094 | 1.32959 | 1.32824 | 1.32683 | 1.3265 |
| 分子折射 (D 線) | 3.711 | — | — | — | 3.677 |
| 粘滯性 η_{10} | 0.01009 | — | — | — | 0.01230 |
| 表面張力 20 達因/厘米 | 72.75 | 71.5 | 69.8 | 68.1 | 67.8 |
| 磁化係數 $\chi \times 10^5$ /克 | -0.72 | — | — | 0.65 | — |
| 分子磁化係數 $\times 10^6$ | -13 | — | — | -13 | — |

上列諸值，以斐爾胡，弗洛司脫兩氏⁽⁴⁾所測定者為主。純重水之密度，則據最近泰洛，斐爾胡兩氏⁽⁵⁾所測定之值。中級濃度之重水濃度，即係據此以為基礎而算出者。又分子折射，粘滯性等亦係從泰洛，斐爾胡兩氏之實驗而補正者。

勒丁 (Lutin) 氏亦曾試行同樣之實驗⁽⁶⁾，但其結果則與上列者稍異。如對於 D 線 20° 之分子折射，據勒丁氏則為 H_2O 3.7121, H_2O 3.687。最後吾人應加討論者，為濃溶液之溶點問題。據拉梅亞 (La Mer) 愛希貝干 (Eichelberger) 尤雷三氏之實驗，含有 14.7, 19.1 及 39.9% 重水之水，各達 0.632°, 0.824° 及 1.679°C 而凝固⁽⁷⁾。此等結果係表示析出之固相 (Solid phase) 乃為輕重兩水之固溶體 (Solid solution)。就其凝固之一端而論，兩水混合物之性質，一如純相所呈。故兩者之溶點相差雖達 4°，其所以不能籍分別凝固而分離者，即緣

是理⁽⁹⁾。但溶點曲線則全非直線而係一種極微彎曲者。

§17. 重水之分子 水分子究竟如何結合，雖尚未完全明瞭，然其基本分子為 HOH 則甚確實。據最近之研究，且知其三個原子結合如三角形，並得認為其相互間在起一定之震動者。常水之分子雖大多數為 H^1OH^1 即輕水分子，重氫漸富時，則當然發生多量之重水分子如 H^1OH^2 或 H^2OH^2 。因重氫原子之如此移入，若論及水分子內之震動狀態或其形狀究竟如何變化則頗耐人尋味。欲得關於此點之正確知識，當由偶極子矩 (Dipole moment) 之測定並剌曼效應 (Raman effect) 以及紅外線吸收光譜之照相着手。

關於剌曼效應，伍德 (Wood) 氏曾就重水及重水蒸氣⁽¹⁰⁾ 以行最廣泛的研究，氏之實測結果如次表，示各剌曼光帶 (Raman band) 與入射線之振數之差。

| | 蒸氣 | 液態 |
|-----------|------|------|
| H^1OH^1 | 2674 | 2623 |
| H^2OH^2 | 2801 | 2517 |

兩氏又因此就常水測得同樣振數之差為 3445。

分子內振數之變化，亦可由重水紅外線光譜之照相窺得⁽¹²⁾⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾。其結果，如二種重水之分子，俱成三角形之三原子分子時，則有基礎振動如下⁽¹⁵⁾：

| | | | |
|-----------|-------|-------|------------|
| H^1OH^1 | 2.48, | 3.38, | 7.10 μ |
| H^2OH^2 | 3.78, | 4.08, | 8.4) μ |

但上值係以波長代表振數而以微米 (Micron μ) 表示者。

§ 18. 重水之化學性質 如第十四節所述，由普通電解法解所得之重水，其重水之增加，以含有多量之重氫為主因，對於氫則大體上可認為與常水相同，並無變化。常水組成，幾大部分為 H^1OH^1 ，反之，重水之組成則含有多量之 H^1OH^2 或 H^2OH^2 。故欲論重水之化學性質，非先研究重氫原子與輕氫原子化學性質之差異不可。

輕重兩氫之原子俱屬同一元素，若據從來同位元素之推論，則二者之化學性質應完全相同。然就兩者之因電解或化學反應等而起分離一事以觀，則其性質上猶有若干差異。按諸實際，亦隨處顯出其不同之所在。茲請就重水中論如次：

設有組成爲 H^2OH^2 之重水，使通常之氮溶解其中。但氮分子中之氫，爲實際上純粹之輕氫，其組成得書爲 $NH^1H^1H^1$ 而無不可者。則此時因重水及氮中氫之組成互異，乃生互趨平均以達相等之傾向。結果重水中重氫之一部份，與氮中輕氫之一部份互易，乃生中級之重水與中級之重氮⁽¹⁸⁾。

可用化學式示之如次：



此種反應不特於氮爲然，凡在氫原子之成所謂游子結合者，莫不皆然，是謂互換反應 (Exchange reaction)。其所以有此種反應者，蓋無論重氫或輕氫俱爲化學的同一之氫，就一

般同位元素而論，此乃當然應起之反應也。唯簡單互換反應之發生，起於前述游子結合之氫原子之間，既如上述，其在原子結合狀態之下，則發生互換反應甚難⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾⁽²⁰⁾。例如銨鹽，其四個氫原子雖可全部起互換反應，但若溶蔗糖於重水，則除氫氧基中之氫可被重氫取代而外，其與碳直接行原子結合之氫原子，則一仍其舊。又如乙酸 CH_3COOH ，苯甲酸 $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ ，其游離酸基中之氫，雖可立被重氫取代，然甲基，苯基則依然如故也。

此點就丙酮而論尤饒興味⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾。蓋丙酮之分子式為 $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ ，一望而知其氫原子係全作原子結合者，當然不能發生互換反應。按諸實際，純粹之丙酮溶於重水中時亦不見有何種互換反應發生，以丙酮為酮型 (Keto form) 物也。若於此種溶液中，加入少量之碳酸鈉，或碳酸鉀等使呈鹼性，則應其程度而起互換反應。此示丙酮中有氫氧基生成，即成為烯醇型 (Enol form) 矣。

氣體之分子，俱得認為成原子結合者，故若使逕與重水相接觸，當然不發生氫之互換反應。就重氫氣體與重水之情形而論，即為最好之例證，其詳當於次節中述之。但氣體對於水之溶解度相當巨大，故就溶解狀態言，則在生成相近游子結合物情形之下即起互換反應。試以乙炔 (Acetylene) 為例，若令單獨與重水相接觸，初不見有若何反應，若令與含鹼之重水長久接觸時，則重水之重量漸減，是乃表示此種反

應之發生也⁽²¹⁾。吾人試由乙炔之氫，易被金屬取代一事以觀，蓋於理並無不可。

輕重兩氫所呈類似之反應，既如上述。二者化學性質之差異，可就重水電解之濃縮等現象而明，此點亦即表示輕重兩水化學性質差異之所在也。種種無機鹽類在重水中之溶解度顯然減少，即為最簡明之實例。例如食鹽及氯化銀對於 92% 重水之溶解度，較之對於常水之值減小 15 乃至 20%⁽²²⁾。由此點着想，足以推測重水之化學的性質，較之常水為不活潑也⁽²³⁾。實際上如注重水於環化鋁而使發生重甲烷時，其反應較用常水時顯然緩慢。氣體之發生，亦當然遲遲不速⁽²⁴⁾。又若於重水中測 α -D-葡萄糖變旋(Mutarotation)之速度，則較諸常水中頗遲，且知其速度之減小，事實上相當於溫度 10° 之下降。

重水中之反應速度，初不必僅限於較常水中者為遲。如龐霍夫(Bonhoeffer)氏就硫酸酸性溶液測定蔗糖之轉化，結果竟發見其在重水方面之轉化速度，反較在常水中者顯然增大⁽²⁵⁾。此等問題，尙有待於將來之研究者，正方興未艾也。

輕重兩水分子之反應性，其強弱概應由其兩氫原子對於氧原子結合力之強弱而決。易言之，即重水分子當較輕水分子具有較大之解離熱。關於此點之定量的概念，可由水蒸氣紫外部之吸收現象而得。據弗蘭克、伍德兩氏之實測，則在水蒸汽紫外部連續吸收之長波長所向之一端，隨重氫

之加入而向短波長即能量大之一方移動⁽²⁷⁾。此事與上述之推論相一致。

§ 19. 重水之生理性質 就重水之性質而論，其最不可思議且最耐人尋味者，為其對於生體之作用。路易士氏早已預料重水不能維持生命，故當其重水之濃縮製作成功之際，立即從事於此一問題之實驗⁽²⁸⁾。惟氏最初所得之純粹重水，為量既如前述之微乎其微，故被檢體乃選用微小煙草 (*Nicotiana tabacum* var. *purpurea*) 之種子。試投入通常之蒸餾水及重水中比較觀察之，則種子在純重水中全不發芽，在含有 50% 重水之水中者，其發芽顯然遲緩。於是發見重水之對於生體有毒，一如豫料。如將放置重水中三週後之種子再行投入常水中，則發芽者僅及半數，且發芽之雙葉亦見病弱⁽²⁹⁾。重水之作用非為暫時性質，證諸此事，可以明矣。

嗣後泰洛氏一系製出多量之重水，取相當高等之淡水動物試行實驗，結果亦屬相同。即發見多量重水之水，對於被檢動物確然有毒⁽³⁰⁾。例如青蛙之蝌蚪及小形淡水魚 (*Leistes reticulatus*) 等，在 92% 之重水中，可見其於一二小時內死亡。反之，在 30% 之重水或普通蒸餾水中，則雖經 24 小時以後，尚無顯然之變化可見。

由此等結果以觀，重水明明對於生體有毒，且以高濃度者為尤甚。然則其對於較高等之哺乳動物究呈如何作用，則

因重水尙未能製出足夠之量以供試驗，故尙不能進行詳細之研究。最近路易士曾就鼠類(Mouse)試行有趣之實驗。氏取 0.66 克之純粹重水，分三次以飼一頭小鼠，鼠乃顯然呈一種酩酊之症狀。但此狀態未必一定持久，蓋可認為重水終將在體內被中和或破壞也⁽²³⁾。

要之，重水之毒作用，顯然可歸因於其所含之重氫，除水以外之化合物，其所含之氫逐漸為重氫取代時，同樣可想像其對於生長或生命上顯然呈妨礙之作用也。

重水之毒作用究竟何由而起，雖尙未全明。但其對於生活機能上極重要之酵素，呈顯然之作用則確為事實。試溶培養劑於純粹之重水，則酵母不能生長其中⁽²⁴⁾。又葡萄糖之酒精發酵，於 100% 之重水中較於蒸餾水中約遲九倍，在 60% 之重水中則遲 1.6 倍⁽²⁵⁾。如將一度受重水處理者再入蒸餾水中，則由發酵速度不見增加一點而觀，至少不得不認為酵素(Zymase)之一部已受不可逆的破壞。重水較諸常水為化學的不活潑，既如前節所述，則水中之生活現象，當然亦可認為包含於一部分之水之反應，然則化學性質與生理性質之間必有某種關係存在，不言可喻矣。

濃厚重水之有毒，既如前述。若以醫藥知識類推之，則微量之毒物反為一種刺激劑，然則重水在非常稀薄時，對生物將呈如何作用，又為一富有興味之問題。關於此點巴奈司(Barnes)氏等曾作多次之試驗。其結果則 0.05 至 0.5% 程

度之稀薄重水對於路易士，泰洛等實驗所用之較高等生體幾毫無作用⁽³²⁾⁽³³⁾，但對於菌類或細菌(Bacteria)等反呈有益之作用⁽³⁴⁾⁽³⁵⁾⁽³⁶⁾⁽²⁷⁾⁽³⁷⁾。

試以高等動物爲例，如置普通之金魚於0.5%之重水中，則毫不發生影響，且重水之濃度逐漸減小，蓋金魚體內之水與外界之水循環不已也⁽³²⁾。

舉菌類爲例，如以一種水棉屬(Spiogyra)之星綠藻科植物投入稀薄之重水中，其細胞不起分裂，且生命較在蒸餾水中更加延長⁽³⁴⁾⁽³⁵⁾。

更以稍高等動物與菌類寄生之情形爲例，如以一種蟲類Planaria maculata 培養於0.5%之重水中，則其身體忽然覆被絲菌類或粘菌類，在數週內終達死亡。又若以一種樓斗菜屬植物(Aquilegia)之種子，置於0.5%之重水中，則見其表面不絕發生白色之菌絲⁽³³⁾。

要之，重水對於生體具有相當顯著之作用至屬顯明，故將來在生理學上及醫學上必爲最有研究價值之問題。又本書第八章所述重氫在動植物體內之濃縮問題，亦當然與其生理作用有密切之關係，無待贅言也。

第三章 參考文獻

1. E. W. Washburn, E. R. Smith and M. J. Frandsen, *Jour. Chem. Phys.*, **1** (1933), 228; *Bur. Standards J. Research*, **11** (1933), 453.
2. G. N. Lewis and R. T. Macdonald, *Nature*, **132** (1933), 248; *Journ. Amer. Chem. Soc.*, **55** (1933), 3057.
3. G. N. Lewis and R. T. Macdonald, *Journ. Amer. Chem. Soc.*, **55** (1933), 4730.
4. G. N. Lewis and T. C. Doody, *Journ. Amer. Chem. Soc.*, **55** (1933) 3503.
5. G. N. Lewis, H. R. Olson and W. Maroney, *Journ. Amer. Chem. Soc.* **55** (1933), 4731.
6. H. S. Taylor and P. W. Selwood, *Journ. Amer. Chem. Soc.*, **55** (1934) 998.
7. P. W. Selwood and A. A. Frost, *Journ. Amer. Soc.*, **55** (1933), 4335.
8. D. B. Luten, Jr., *Phys. Rev.*, **45** (1934), 161.
9. V. K. La Mer, W. C. Eichelberger and H. C. Urey, *Journ. Amer. Chem. Soc.* **56** (1934), 248.
10. R. W. Wood, *Nature*, **133** (1933), 970; *ibid.*, **133** (1934), 106; *Science*, **78** (1943), 578; *ibid.*, **79** (1934), 35; *Phys. Rev.*, **45** (1934), 297, 372, 565.
11. R. W. Wood, *Phys. Rev.*, **45** (1934), 732.
12. A. L. Casselman, *Phys. Rev.*, **45** ((1934), 221.
13. 四手井綱彦, *科學*, **4** (1094), 236.
14. J. W. Ellis and B. W. Sorge, *Phys. Rev.*, **45** (1934), 757.
15. G. N. Lewis and R. T. Macdonald, *Journ. Amer. Chem. Soc.*, **55** (1933), 3502.
16. K. F. Bonhoeffer and G. W. Brown, *Z. Phys. Chem.*, **B 23** (1933), 171.

17. K. F. Bonhoeffer and R. Klar, *Naturwiss.*, **22** (1934), 45.
18. J. O. Halford, L. C. Anderson and J. R. Bates, *Journ. Amer. Chem. Soc.*, **56** (1934), 491.
19. K. Schwarz und H. Steiner, *Z. Phys. Chem.*, **B25** (1933), 1536.
20. N. F. Hall, E. Bowden and T. O. Jones, *Journ. Chem. Soc.*, **56** (1934), 750.
21. L. H. Reyerson and S. Yuster, *Journ. Amer. Chem. Soc.*, **56** (1934), 1426.
22. H. S. Taylor, E. R. Caley and H. Eyring, *Journ. Amer. Chem. Soc.*, **55** (1933), 4334.
23. E. C. Bingham and W. H. Stevens, Jr., *Journ. Chem. Phys.*, **2** (1934), 107.
24. H. C. Urey and N. Price, *Journ. Chem. Phys.*, **2** (1934), 300.
25. E. Paces, *Journ. Amer. Chem. Soc.*, **55** (1933), 5056; *ibid.*, **55** (1934), 745.
26. K. F. Bonhoeffer, *Naturwiss.*, **22** (1934), 174.
27. J. Frank and R. W. Wood, *Phys. Rev.*, **45** (1934), 667.
28. G. N. Lewis, *Journ. Amer. Chem. Soc.*, **55** (1933), 3503.
29. G. N. Lewis, *Science*, **79** (1934), 151.
30. H. S. Taylor, W. W. Swingle, H. Eyring and A. H. Frost, *Journ. Chem. Phys.*, **1** (1933), 651.
31. E. Paces, *Journ. Amer. Chem. Soc.*, **56** (1934), 245.
32. G. Hevesy and E. Hofer, *Nature*, **133** (1934), 495.
33. D. J. Macht and M. R. Davis, *Journ. Amer. Chem. Soc.*, **56** (1934), 246.
34. T. R. Barnes, *Journ. Amer. Chem. Soc.*, **55** (1933), 4332.
35. T. C. Barnes and E. J. Larson, *Journ. Amer. Chem. Soc.*, **55** (1933), 5059.
36. E. J. Larson and T. C. Barnes, *Nature*, **133** (1933), 873.
37. T. C. Barnes, *Science*, **79** (1934), 370.
38. S. L. Meyer, *Science*, **79** (1934), 210.

第四章 重氫之性質

§20. 重氫之原子量 重氫 H^2 之原子量，與輕氫 H^1 之原子量，均由彭蒲里奇(Bainbridge)氏用質譜儀作最精密之測定。其結果如次⁽¹⁾⁽²⁾：

$$H^2 = 2.01363 \pm 0.00004$$

$$H^1 = 1.00775 \pm 0.000035$$

但測定原子量之單位，與測定化學學子量所用者不同，即不採普通同位元素混合物之氧 $O=16$ ，而採用氧之同位元素 $O^{16}=16$ 者為標準，此點不可不加以注意。

就上值以觀，立知重氫之原子量，較輕氫原子量之二倍略小。蓋可認為重氫核生成之際，其能量之減少，即因緊束效應使然也。若得純粹之重氫氣體，則在同溫同壓之下，其質量應為純粹輕氫氣體之1.998倍。

§21. 重氫之物理性質 最純粹重氫之氣體雖如後節所述，得由氫氣之分別擴散而得，實則用金屬鈉等使純粹重水化學的分解而造，較為便利⁽³⁾。關於重氫之性質，雖尚無精密之記載，但其為無色無味無臭之氣體，可以無疑。且其分子量較之常氫約大二倍，故在固態或液態時，其氣壓當較常氫為小，亦可想像而得⁽⁴⁾。實測之結果一如預料，即液態及固態重氫之氣壓，較之常氫不過30%乃至15%之程度而已。

相當於氣壓之較低，其沸點及溶點，當然亦較常氫為高。

實驗之結果，輕重兩氫之三相點 (Triple point) 有如次示之大別。但以絕對溫度為單位⁽³⁾⁽⁴⁾。

重氫之三相點 = 18.66° K.

輕氫之三相點 = 14.0° K.

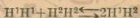
又固態重氫之昇華熱及熔解熱，液態重氫之蒸發熱等，較諸常氫約各大 1.5 倍左右。

在低溫下測定氫之氣壓，有應加注意之點，即氫分子中復有隣位 (Ortho) 及對位 (Para) 之二種分子存在。此可歸因於形成氫分子之二個氫原子核之旋轉 (Spin) 而來。簡言之，二核之旋轉方向為平行抑為反對，乃生隣位及對位之二種分子。常氫即為此二種分子之混合物，常溫時二者之比，以隣位氫 3 與對位氫 1 相混。但在低溫下則對位氫一方佔優勢，若在適當催化劑如活性炭等存在之下，則終有僅得對位氫之可能。又隣位氫及對位氫之氣壓稍異。故若使常氫不與各別之催化劑接觸，則在低溫下冷卻而液化時，乃生偽平衡混合物，其氣壓由於液體內部平部之移動，遂不免隨時間而徐徐變化。就重氫論，則如次節所述，亦因其中心核之旋轉，而有隣位及對位之二種分子存在。是以單獨液化之重氫，又可成偽平衡混合物，其汽壓亦應隨時間而稍起變化。然實測之結果與預料相反，即重氫之氣壓並不隨時間以俱變⁽⁵⁾。非特此也，縱令觸及活性炭，其氣壓依然如故，亦不發生變化⁽⁶⁾。此結果是否由於試料重氫中隣位及對位氫之平衡

既已完全成立，或因兩種分子氣壓之差，至微而未能發見，抑或由於重氫中隣位及對位兩種分子之互變速度極小，而為平衡狀態得保持比較的穩定所致，則尚不能充分明瞭。

以上係就純粹重氫之情形而言，即雖在混入輕氫之際，關係亦較簡單。蓋重氫 H^2_2 與輕 H^1_2 之混合物，大體上適合簡單混合比例之定律也。易言之，混合物之汽壓、熔點等，大體上可認為與兩氫之分子率保持直線關係⁽⁸⁾。

§ 22. 重氫之分子 處理重氫氣體之際最先應加考慮者，為其分子之組成。純輕氫之分子既為 H^1H^1 ，則純重氫之分子為 H^2H^2 自不待言。然其濃度之介於此二者之間，尚有含 H^1H^2 之分子者在。此三種分子，得在次列反應之下，保持平衡而存在：



此反應之平衡常數，故得從而求出之，即

$$K = \frac{(H^1H^2)^2}{(H^1H^1)(H^2H^2)}$$

此一問題，尤雷、李登堡 (Rittenberg) 兩氏曾由理論及實際兩方面加以深究^{(7, (8)(9))}。

理論上計算各分子之自由能而求平衡常數，則其結果如下表所示。平衡常數 K 顯示隨溫度上升而趨近於 4 之傾向。

| 攝氏溫度 | K (實測) | K (計算) |
|-------|----------|----------|
| 25°C. | 3.28 | 3.28 |
| 397° | 3.78 | 3.73 |
| 468° | 3.75 | 3.82 |

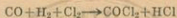
上表之實測值，係就各種溫度下分解含有重氫之碘化氫所得之氫，用質譜儀測得者。其與理論的計算頗相一致也，昭昭明甚⁽⁹⁾。

然此種平衡尚有稍加注意之必要，即氫分子乃由兩個氫原子之原子的結合而形成是也。故若無催化或放電等作用，而欲達上述原子之互換必需之平衡反應其遲遲乎緩哉當不難想像。實際上在常溫之下，初不發生可測程度之平衡反應，且當其生成時之組成，儘可永久貯存一如其舊⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾。由是以觀，若設想50%重氫分子悉為 H^1H^2 自屬不當，同時在該溫度由平衡式計算組成之有否，亦尙不能確言。

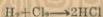
如前節所述，通常之氫分子或嚴格而言輕氫分子 H^1H^1 ，有隣位及對位之二種。其原因係由氫原子核旋轉而來，即視氫分子中之二個氫核之旋轉方向為平行抑為反對，乃各成隣位及對位之氫分子，且兩者互成平衡而成在，其比率在常溫之下有隣位氫3對對位氫1之比，前已言之矣。此係就輕氫原子中心核之旋轉結果而言，重氫原子核之旋轉亦無二致⁽¹¹⁾⁽¹²⁾⁽¹³⁾。故 H^2H^2 之重氫分子，亦應有隣位及對位之二種存在⁽¹⁰⁾⁽¹⁵⁾，實驗之結果，與此推論一致，即重氫分子中，亦有隣位及對位之二種。又若無適當催化劑之存在時，此兩態不易互變之情形亦復與輕氫相同⁽¹⁴⁾。但其有趣之異點，為兩態隱度之關係或平衡濃度之比，即在常溫之下對隣位重氫2，對位重氫為1，但在低溫則隣位型者佔優勢。如此相異

之原因，乃在重氫核之旋轉大於輕氫核2倍所致⁽¹⁰⁾。據同樣之原因，則輕氫與重氫之混成分子 H^1H^2 祇有唯一之一種成在，並無隣位及對位型之可言矣⁽¹⁰⁾。

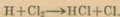
§ 23. 重氫之化學性質 如重水之較常水為化學的不活潑，重氫氣體亦一般的較常氫為不活潑。例如下列光氣生成之光化學反應，其速度在用重氫時較輕氫時較為遲。



又若就氫與氫之混合物遇光生成氯化氫，即所為氫爆鳴氣之反應而論，則用重氫時亦顯然遲緩數倍⁽¹¹⁾。



此種重氫分子之化學反應所以遲緩者，蓋其發生之際必需多量之能即賦與能(Energy of activation)使然。其原因基於重氫分子 H^2H^2 或 H^1H^2 之解離熱，較大於輕氫分子 H^1H^1 之解離熱也。例如上述氫爆鳴氣之反應，係一種所謂鏈狀反應(Chain reaction)乃由下列基本反應相繼而起者。



即最初氯分子吸收光而起解離，一旦生成氯原子時，則反應如上述之順序反覆進行，而有多量之氯化氫生成。由第一段之反應以觀，固顯然包含氫分子之解離。若認為重氫分子一方面，需有較大解離熱之必要，則此反應中之氫分子得依所用重氫分子或輕氫分子，而生賦與能之差，從而進行速

度之有異，自屬當然。光氣生成反應及其他情形，俱可同樣說明之。此事不獨於氫分子為然，即含氫之化合物如重水，其不活潑之原因亦可如是推想之。

然就氫分子而論，則尚有可加考慮之問題焉。即重氫分子之質量，大於輕氫分子之二倍，在同溫度之下，異種分子熱運動之速度與質量之平方根成比例。詳言之，重氫分子之速度約當輕氫分子之 $\frac{1}{\sqrt{2}} = 0.70$ 。速度如此遲緩之結果，當然分子衝突之機會減少，以致發生反應速度之退化。此例已見於實際氫氧化合之情形矣。

氫與氧之反應情形相當複雜，在一定溫度之下，反應速度隨壓力愈高而愈速，故達一定之壓力，則反應極度激烈而致爆發。又若外壓再行上升，再達某種境界，則在其以上壓力之下，不復發生爆發。反應復循正規進行。氫與氧之反應，在某一定壓力範圍內起爆發，在此範圍之外，即循正規進行。此壓力之範圍，則因溫度而異。例如就 $2\text{H}_2 \cdot \text{O}_2$ 之比例之爆鳴氣而言，則在 5000°C 時，下方臨界壓僅有數毫米左右，上部之臨界壓達 100 毫米之程度，在此間之壓力乃起爆鳴。故上部之臨界壓隨溫度之上升而顯然增高。

氧與氫之反應，亦為鏈狀反應之一種，因各基本反應之發熱甚大，若不速行設法除去之，終因熱之蓄積而起爆發。故如充分減低壓力時，鏈狀反應之速度減退，爆發不致發生，此下部臨界壓之所以存在也。然則上部之臨界壓又何為而

存在，蓋壓力非常增高時，分子相互衝突之機會增大，從而鏈狀反應中一基本反應所生活性的反應生成物，在引起次一基本反應之前，又與其他中性分子衝突，終於失却其活性，結果對於鏈狀反應全體進行上當然發生困難。上部臨界壓之存在，蓋因中性分子之妨害作用也。就爆鳴氣言，呈妨害作用之中性分子，為普通之氧與氫分子，是以此中性分子愈靈敏時，雖在低壓亦不起爆發。反之，若代以速度尚不及常氫之重氫70%時，較之普通情形，妨害作用，自見遲鈍。為補救此點，外壓乃不得不增高，即上部臨界壓有增高之必要。

實驗之結果，一如預測，上部臨界壓如用重氫時較用輕氫時高，且其上升之比率及由兩分子質量之差，亦與預測之程度相一致，由此可知上述理論並無不確⁽¹²⁾⁽¹³⁾。

在較上部臨界壓更高壓力之下，不生爆發而起通常之鏈狀反應。用重氫時其速度不過為常氫之60%左右，此又與重氫之速度遲緩相一致⁽¹³⁾。

以上係就氫與氧在均勻相時所起之反應而言，若就盛玻璃或石英之碎片於反應器，即就器壁之表面增大時之反應而論，亦屬相同。此時重氫氧化速度，約當常氫速度0.7之左右。故知如此表面反應之時，分子之速度並無關係，其差異可認為恐因吸着氫分子之解離等關係，由兩氫解離熱之差異而起⁽¹³⁾。

又關於重氫化合物之反應速度，較常氫化合物為緩慢等

項，容俟第27節述之。

§24. 重氫與水之反應 重氫與其他含氫化合物所含之氫原子，互相交換之性能，已於18節中述及。重氫氣體亦有同樣之反應焉。其中最經詳加研究者，乃重氫與水間之互換反應。

使常水與重氫氣體，或重水與常氫氣體相接觸時，則相互之同位元素組成，有趨於均勻之傾向，其重氫與輕氫之原子漸次互換。此反應在實際上於水上貯藏重氫時，有加以考慮之價值⁽²⁰⁻²³⁾。

然氫分子中之結合，因其為原子結合或非極性結合，在任令與水相接觸而放置之並無變化。欲使互換反應發生，實有如金屬等適當催化劑存在之必要。

例如，據普蘭尼 (Polanyi) 氏等之實驗，重氫氣體與常水及鉑黑，共同振盪，則起互換反應，重氫氣體中重氫之量逐漸減少而移入於水⁽²¹⁾⁽²³⁾⁽²⁷⁾。反之，以常氫與重水及鉑海綿振盪時，則水中之重氫移向氣體⁽²³⁾。此事可認為氫分子作原子狀態而吸附於催化劑之表面，復游子化而向水中移動所致⁽²¹⁾⁽²³⁾⁽²⁶⁾。依鉑黑或鉑海綿同理，復知種種酵素亦能促進此項反應⁽²⁴⁾。

以上現象，應注意其起於重氫氣體貯藏水上之際。但若貯器之內部清潔，且並不與催化劑等金屬之表面接觸，則重氫之組成並不變化，可以貯之永久。又若使用玻璃活塞，則所

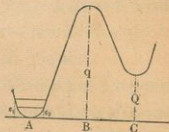
施油脂潤滑劑，亦無與重氫起互換反應之虞。

§ 25. 輕重兩氫反應速度之差異 由上所述吾人已知重氫之反應速度，較諸輕氣顯然遲緩，蓋以兩氫之質量顯然不同，就從來物理學之觀點而論，亦可預料其互相殊異也。試就氣體言之，在同溫度下兩氫分子之速度為 $1:\sqrt{2}$ 之反比。若假定其分子之大小相同，則單位時間內衝突之數以重氫方面為少，反應速度當亦照此比例減小。實際上在特殊情形之下，由此推想，即可說明兩氫氣體反應速度之相異，吾人前已言之矣⁹⁹。

然僅祇由此以說明兩者化學反應速度之差異，顯然猶屬不可。此點應根據波動力學始可闡明，茲祇就其結果為主，簡單說明之。

今有某分子因欲起相當之反應，故有較其平均能量帶有若干過剩之能之必要，此之謂賦與能 (Energy of activation) 也。易言之，某分子為欲發生預定之反應，則非超越能量之峯 (Energy barrier) 不可。圖解之如第五圖。

A 點為可反應分子之最初能量位置。給以賦與能則升至相當於能量 q 峯之 B 點頂上，反應於此以起，後乃轉落 C 點。此際 A 點與 C 點能量之

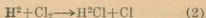
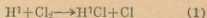


第二圖

零點能量對於反應速度之影響

差 Q 成爲反應熱而被吸收或被放出，從而超越此能量峯之速度，終於決定其反應速度之遲速。

茲就輕重兩氫論，則以其兩者皆爲同一元素，故此能量之峯，對於所起之反應，大小當然相同。祇就此點而論，並不起反應速度之差異。但根據近世分子能量論所示，則一切分子，雖在絕對零度，其所含能量，尤以振盪之能量並不全部放出，必有若干依然保留於分子之中，是謂零點能量 (Zero-point energy)。然則在上圖中由A點越過B峯時，並非全由A點之各底出發，其勢不得不由此自相當於零點能量高度之位置上升於B點。然此零點能量之大小，又視兩氫而異，吾人可認爲輕氫方面 (ϵ_1) 較重氫 (ϵ_2) 爲大。換言之，超越同一之峯B點之際，重氫方面不得不較輕氫由較低階級出發。故就全體論，重氫超越之比率，當較輕氫爲小，亦即反應速度之所以遲緩也⁽²⁾。在本書其他部份，曾言重氫原子之化學結合力較諸輕氫原子方面爲大，即與此事相當。但此處猶有應行考慮者，例如下例遊離原子所起之反應：



遊離氫原子即活氫與氯分子相反應，有氯化氫與遊離之氯原子生成。此際 H^1 及 H^2 俱爲原子狀態，並無零點能量存在。唯 Cl_2 分子單獨有之。故在上圖出發點A之階段上之高低，無論(1)(2)均同。然在此反應之中途，生中間的不安定分子

如 HCl_2 ，此物可認為瞬間即分解為 HCl 及 Cl 。易言之，在此反應中，有能量峯 B 之位置者，乃為不穩固之中間分子。就考據 H^1 及 H^2 分子之同理，比較中間分子之零點能量，則 H^1Cl_2 方面應較 H^2Cl_2 為大。故反應(1)中 B 之高低與此差額峯相當，較反應(2)之峯 B 之高度更高。結果反應(1)方面不得不較(2)超越高能量之峯。此反應中，乃有 H^1 方面較 H^2 方面速度遲緩之結論。同例，一般遊離原子亦應發生反應⁽³⁰⁾⁽³¹⁾，但尙未見有實例報告也。

以上所述，可歸因於零點能量之存在，但尙有一可加考慮者，即波動力學上稱為能量峯之透過率 (Permeability) 或隧道效果 (Tunneling, Leaking) 之現象是。質量極小之物質如氫，有不越上述能量之峯而潛行經過者。此隧道效果，因質量之愈小而愈大。是以此點對於重氫甚為不利，蓋隧道效果之影響，常於重氫反應速度方面為小也⁽³²⁾⁽³³⁾。

簡單說明之，上述輕重兩氫反應速度之差異，一由於零點能量之差，雖大都以重氫之反應速度較遲，但有時亦可認為其情形與此相反。第二則由於隧道效果，其作用常以重氫之反應速度為緩。

§ 26. 重氫之光譜 充氫於真空管而使起火光放電，則因實驗條件而發生青色乃至紅色之光。用分光鏡檢視之，可知其明明為兩種光譜之相重，其一由無數線條所成，擴展於光譜之全體，此種附於放電管之青色者，稱分子光譜，可歸

因於未解離氫分子發光而來。其他一種光譜，在分子光譜背景之上，成爲比較少數之明晰明線而存在，是謂原子光譜。乃氫成解離之原子狀態而發生之光譜也。故若降低放電管之壓力，或清潔管之內壁，注意防止氫原子之再行結合，則幾可使氫完全解離，分子光譜消滅，而完全僅存原子光譜。如是放電管乃呈美麗之薔薇色，以分光鏡檢之，則可認出在黑暗之背景上有紅線一，青線一及紫線二之明瞭明線，此爲氫原子光譜中可視部之一部分，稱巴爾麥系，最爲顯著。特稱在紅色之線曰 H_{α} 線，青色之線曰 H_{β} 線，在紫色之線曰 H_{γ} ，及 H_{δ} 線等。

若氫中有多量之重氫存在時，其影響應當呈現於光譜。如對於其中分子光譜之影響，除由純粹輕氫分子 H^1H^1 所生者外，尚有因重氫分子 H^1H^2 及 H^2H^2 而來之分子光譜混入，是以全體之構造及排列乃愈趨複雜⁽³⁴⁾⁽³⁵⁾。

反之，對於原子光譜之影響則至爲簡單，蓋因氫原子之光譜，其外側之一個原子價電子，由外界之影響如熱或放電等作用而被推上能量較大之軌道或量子位置，再降落於上方之量子位置時，則因位置能量之差額，成爲光而放出。是以理論上之處理方法比較簡單，而原子光譜之波長，應可理論的算出之。

爲簡單起見，設氫原子有質量 M 之中心核，其周圍有質量 m 之電子，循圓形軌道而旋轉，則發原子光譜之波長 λ ，一般

得由次式表示之：

$$\frac{1}{\lambda} = R \frac{M}{M+m} \left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right)$$

此式係表示電子由量子數 n_1 之軌道，向 n_2 軌道下落時所發光譜之波長。R 稱黎德堡常數 (Rydbery constant)，為普通常數之一種，其值可由理論上求得之。若電子最終下落位置之量子數 n_2 為 1, 2 或 3，則有種種構造之光譜生成。例如最終下落位置 $n_2=2$ ，而 n_1 等於 3, 4, 5, 6 等時，則各生巴爾麥系之 $H\gamma$, $H\beta$, $H\gamma$, $H\delta$ 等等。同樣 $n_2=1$ 時，則在紫外部有萊曼系 (Lyman series) 生成。又較 $n_2=3$ 更大時，則全體移於外部矣。

關於 $M/(M+m)$ 一項，乃係對於電子與中心核互相旋轉之補正項。因電子之質量 m 較小於中心核之質量 M ，故全體之值相近於 1。重氫之影響，即表現於此。亦即在其他方面完全相同，祇中心核之質量 M 為 2 倍時，此補正項之大小愈近於 1。相當於同一量子位置下落之輻射極短之波長部分，更有新明線出現。茲亦就巴爾麥線計算之結果例示如示⁽⁴⁾：

| | α | β | γ | δ |
|----------------|----------|----------|----------|----------|
| H ¹ | 6562.793 | 4861.326 | 4340.467 | 4101.738 |
| H ² | 6561.000 | 4860.000 | 4339.282 | 4100.619 |
| H ³ | 6560.400 | 4859.566 | 4338.882 | 4100.239 |

對於 H^1 之值爲實測值，重氫 H^2 之值爲計算值。此外質量爲3之超重氫 H^3 ，其波長如何亦經列入，以資比較焉。

據此推論，尤雷氏等乃由分光化學發見重氫，已見第3節中外述。氏等所利用者，除上述可視部之巴爾麥系外，當然就他系而論，亦應有同樣之差異。例如上述紫外部之萊曼系，亦有同樣之差異發見，且知與理論之推定亦定量的頗相一致⁽³⁷⁾。

若以普通分光鏡，窺察氫原子之光譜則見僅有明線一道。但若詳加檢察，則決非單一之線，至少由二線或以上之線相接於一處呈現。宛若鈉之黃色D線由偶線(Douplet)而成者然。但氫之情形，則必不僅止二線，理論上復可分爲若干之線焉。是謂常氫光譜之偶線。其幅員極小，尙小於全波長之0.001%，得由精密分光鏡窺見之。此偶線之成因，明白言之，可由氫原子中之電子軌道非爲正確圓形，而爲若干歪斜橢圓形說明之。故重氫與輕氫同樣，其原子光譜之各線亦應有複雜之結構也。實際上就巴爾麥系之第一紅線 H_α 論，於輕重兩氫實測其構造，當知其與理論相一致^(37, 38, 39)。

又入氫之原子光譜於強電場中，則分爲數線，是謂斯塔克效應(Stark effect)。此種影響就重氫而論，亦曾有加以研究者⁽⁴⁰⁾。

以上云云，係就重氫之原子光譜一題而論，若就重氫化合物之分子光譜論，則亦有若干事項，堪以一述。緣同位元素

存在之最明顯的表現，在於質量光譜，而分子光譜亦呈顯著之影響。其分子中之某構成原子有同位元素存在時，分子之光譜或帶狀光譜 (Band spectrum) 之構造，乃起一種分歧。由此方面所發見或確認之同位元素，其數決不在少。是以質量與從來同位元素程度相異之輕重兩氫，其影響可顯然呈現於帶狀光譜，自屬不難預料。實際上就呈現於水蒸氣分子光譜上之氫氧基帶狀光譜 (OH-bands) 及放電於氫氫混合物中所呈氫氮基帶狀光譜 (NH-bands) 而論，則亦經詳細之實測，其結果一如預料，非僅對於振動或旋轉發生影響，即從來同位元素所難於發見之電子振動變化，亦得顯然觀測之⁽⁴¹⁾⁽⁴²⁾⁽⁴³⁾⁽⁴⁴⁾⁽⁴⁵⁾。

第四章 參考文獻

1. K. T. Bainbridge, *Phys. Rev.*, **41** (1932), 115; **42** (1933), 57.
2. K. T. Bainbridge, *Phys. Rev.*, **43** (1933), 103.
3. G. N. Lewis and W. T. Hapson, Jr., *Journ. Amer. Chem. Soc.*, **56** (1934), 1001.
4. H. C. Urey, F. G. Brickwedde and G. M. Murphy, *Phys. Rev.*, **40** (1932), 1.
5. G. Brickwedde, R. B. Scott, H. C. Urey and M. H. Wahl, *Phys. Rev.*, **45** (1934), 565; 762.
6. G. N. Lewis and W. T. Hanson, Jr., *Journ. Amer. Chem. Soc.*, **56** (1934), 1000.
7. H. C. Urey and D. Rittenberg, *Journ. Chem. Phys.*, **1** (1933), 137.
8. D. Rittenberg, W. Bleakney and H. C. Urey, *Journ. Chem. Phys.*, **2** (1934), 48.
9. A. Farkas and L. Farkas, *Nature*, **132** (1933), 894.
10. K. Clusius und E. Bartholomé, *Naturwiss.*, **22** (1934), 297.
11. G. N. Lewis and M. F. Ashley, *Phys. Rev.*, **43** (1933), 837.
12. G. M. Murphy and H. Johnston, *Phys. Rev.*, **45** (1934), 550; 761.
13. T. Sexl, *Naturwiss.*, **22** (1934), 205.
14. A. Farkas, L. Farkas and P. Hartack, *Science*, **79** (1934), 204.
15. H. Motz and F. Patat, *Montash.*, **64** (1934), 17.
16. G. K. Rollefson, *Journ. Chem. Phys.*, **2** (1934), 144.
17. L. Farkas and A. Farkas, *Naturwiss.*, **14** (1934), 218.
18. A. A. Frost and H. N. Alvea, *Journ. Amer. Chem. Soc.*, **56** (1934), 1251.
19. C. N. Hinshelwood, A. T. Williamson and J. H. Wolfenden, *Nature*, **133** (1934), 836.

20. M. K. Oliphant, *Nature*, **132** (1933), 675.
21. J. Horiuti and M. Polanyi, *Nature*, **132** (1933), 819, 931.
22. J. A. V. Butler, *Nature*, **133** (1934), 26.
23. M. Polanyi and J. Horiuti, *Nature*, **133** (1934), 142.
24. B. Cavanagh, J. Horiuti and M. Polanyi, *Nature*, **133** (1934), 797.
25. R. H. Christ and G. A. Dalin, *Journ. Chem. Phys.*, **1** (1933), 677.
26. K. F. Bonhoeffer and K. W. Rummel, *Naturwiss.*, **22** (1934), 45.
27. N. F. Hall, E. Bowden and T. O. Jones *Journ. Amer. Chem. Soc.*, **56** (1934), 759.
28. A. J. Gould and W. Bleakney, *Journ. Amer. Chem. Soc.*, **56** (1933), 247.
29. H. Eyring, *Proc. Nat. Acad. Sci.*, **19** (1933), 78.
30. M. Polanyi, *Nature*, **133** (1934), 26.
31. C. E. H. Bawn and G. Oxden, *Trans. Faraday Soc.*, **30** (1934), 432.
32. E. Cremer and M. Polanyi, *Z. Phys. Chem.*, **B19** (1932), 443.
33. M. Polanyi, *Naturwiss.*, **21** (1933), 316.
34. G. H. Diske and R. W. Blue, *Nature*, **133** (1934), 611.
35. C. R. Jappeen, *Phys. Rev.*, **45** (1934), 480.
36. S. S. Ballard H. E. Waite, *Phys. Rev.*, **43** (1933), 941.
37. F. H. Spedding, C. L. Shane and N. S. Grace, *Phys. Rev.*, **44** (1933), 58.
38. R. C. Gibbs and B. C. Williams, *Phys. Rev.*, **45** (1934), 221; *ibid.*, **44** (1933), 1029.
39. B. C. Williams and R. C. Gibbs, *Phys. Rev.*, **45** (1934), 475.
40. J. S. Foster and A. H. Snell, *Nature*, **133** (1934), 568.
41. H. L. Johnston and D. H. Dawson, *Naturwiss.*, **21** (1933), 495; *Phys. Rev.*, **44**(1933), 1031.

42. H. L. Johnston, Phys. Rev., **45** (1934), 79.
43. R. W. Shaw and R. C. Gibbs, Phys. Rev., **45** (1934), 124.
44. Chamberlain H. B. Cutter, Phys. Rev., **44** (1933), 927.
45. G. H. Dieke and R. W. Blue, Phys. Rev., **45** (1934), 395.



第五章 重氫核

§27. 重氫核之製造 輕氫原子 H^1 之中心核，為有質量1，正電荷1之粒子，稱正質子或氫核(Proton)，其在原子結構上至屬重要，無待贅言。重氫原子 H^2 之中心核，雖同有正電荷1，但其質量則為2，又其自轉之能量為輕氫核之2倍，已於第22節中述及。與此相當之重氫核之磁矩(Magnetic moment)亦較諸輕氫核遙小⁽¹⁾⁽²⁾。

輕氫核名氫核，則重氫核可名氫核(Deuteron or Deuteron)亦有稱為氫質子(Diplon)者。詳細命名法當俟第十章討論之，本章姑先名為氫核。

氫核是否如正質子之為單一粒子，抑或尚可分解為基本物質，乃原子物理學上耐人尋味之問題。構成原子之基本物質中最重要者為正質子與負電子。正質子有質量1，正電荷1，負電子則亦有負電荷1，但其質量極小，計算上得省略不計。若設氫核係由其他粒子所構成，則最普通之理想，可認為組自2個正質子與1個負電子，如是則與質量為2，正電荷為1之事實相符。但於重氫發見之前後，又有中子或中子(Neutron)之發見，此物亦為構成原子核之一種物質，亦如氫核之有質量1，但電荷全無。故如想像氫核為中子與正質子之結合，亦與事實相符，或者此種理想更可與事實相近⁽³⁾。

爲決定此種推論起見，則氦核之是否可由何種方法分解，以及分解後又將生成何物，非由實驗之確定無從解答。

實際上所施行之實驗，如使高速度之氦核，與種種元素之原子核相衝突（參照3, 4, 5及次節），或使極高速度之氦核或氫核與重氫化合物相衝突之類^(56, 57)。由此等結果以觀，可知重氦核（氦核）決非安定之單體，由以上之激烈操作，確足以使其崩壞。故其構成物質爲正質子與中子殆無疑問。特以兩者之結合相當強固，卽以此種結合狀態運入其他元素之原子核，而成爲結構成分之一者也^(58, 59)。

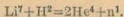
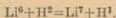
§23. 原子由重氫核之人工蛻變 大多數元素，決非單一之物質，其中心核由正質子或負電子等基本物質組合而成，此乃盡人皆知。且其組成及結構亦當然隨原子量愈大而愈趨複雜也。如鐳與錒等，原子量顯然極大，其蓄積於核中之能自然放出，中心核乃逐漸蛻變。是卽所謂放射能是。但原子量之小者，雖聽任放置之，除極少數之例外，並無蛻變之傾向。一如高山自崩成丘，則無復再陷低下，其義正同。但若用顯著之外力作用於低原子量之元素，則可以人工的破壞之。是曰元素之人工蛻變(Artificial disintegration)。欲行人工蛻變，其法可使氦之中心核卽氦核，或氫之中心核卽 α 粒子作用於強極之電場，而使加速，與欲行破壞之原子相衝突。此時驟然加入之氦核或 α 粒子之一部分，卽與原子核相衝突，而與之暫相結着。如此於瞬息間

生成之合成原子核，因其含有極大之能量，乃立即爆發而生其他元素之原子核。

以重氫之原子核即氘核，替代氦核或 α 粒子，以作此種神速之投擲體，而施諸原子人工變，則至耐人尋味。在加州大學路易士教授製作重水成功之前後，同校勞倫斯 (Lawrence) 教授曾造高達百萬伏特之電場，且由此完成加速游子之裝置。氏等應用此種裝置以行實驗，結果一如預料，氘核在許多方面較氦核呈強力之作用。於是研究原子變之新現象，又闢一新境焉⁽¹⁾。嗣後英國劍橋大學刺得福 (Rutherford) 教授以下，舉行同樣之研究，現已擴展以至新原子物理學之分野⁽²⁾。關於此部門之研究，成績頗有可觀，茲舉次列二三實例說明之。

次於氫，氦之最輕元素為鋰。鋰又有同位元素 Li^6 及 Li^7 之兩種，其中心核之正質子個數，各為偶數及奇數。當其受質量2之氦核打擊時，實屬甚有興味，故從事研究之學者最多⁽³⁾。

據質譜儀之理，若使游子化之鋰原子作用於電場與磁場，則兩同位元素 Li^6 及 Li^7 ，幾可定量的分別之。此兩者乃得各別實行受氦核打擊之實驗。綜合此等結果，可知 Li^6 一方面除 α 粒子外，尚有正質子放出， Li^7 一方面則 α 粒子以外，尚放出其他之中子。為說明此項實驗之結果，其反應式可認為如次：



Li^6 一方面，捕獲與其衝突之氫核 H^2 以後，則合成原子核分解為兩個 α 粒子 He^4 ，或放出氫核 H^1 而變為 Li^7 。反之， Li^7 一方面，則捕獲氫核 H^2 而生成之合成原子核，立即分解為 2 個 α 粒子，此時有中子 n^1 之出現。

與鋰同樣之實驗，即就鈹 Be^{10} 、 Be^{11} 、 Be^{12} 、 Be^{13} 、 Be^{14} 、 Be^{15} 、 Be^{16} 、 Be^{17} 、 Be^{18} 、 Be^{19} 、 Be^{20} 、 Be^{21} 、 Be^{22} 、 Be^{23} 、 Be^{24} 、 Be^{25} 、 Be^{26} 、 Be^{27} 、 Be^{28} 、 Be^{29} 、 Be^{30} 、 Be^{31} 、 Be^{32} 、 Be^{33} 、 Be^{34} 、 Be^{35} 、 Be^{36} 、 Be^{37} 、 Be^{38} 、 Be^{39} 、 Be^{40} 、 Be^{41} 、 Be^{42} 、 Be^{43} 、 Be^{44} 、 Be^{45} 、 Be^{46} 、 Be^{47} 、 Be^{48} 、 Be^{49} 、 Be^{50} 、 Be^{51} 、 Be^{52} 、 Be^{53} 、 Be^{54} 、 Be^{55} 、 Be^{56} 、 Be^{57} 、 Be^{58} 、 Be^{59} 、 Be^{60} 、 Be^{61} 、 Be^{62} 、 Be^{63} 、 Be^{64} 、 Be^{65} 、 Be^{66} 、 Be^{67} 、 Be^{68} 、 Be^{69} 、 Be^{70} 、 Be^{71} 、 Be^{72} 、 Be^{73} 、 Be^{74} 、 Be^{75} 、 Be^{76} 、 Be^{77} 、 Be^{78} 、 Be^{79} 、 Be^{80} 、 Be^{81} 、 Be^{82} 、 Be^{83} 、 Be^{84} 、 Be^{85} 、 Be^{86} 、 Be^{87} 、 Be^{88} 、 Be^{89} 、 Be^{90} 、 Be^{91} 、 Be^{92} 、 Be^{93} 、 Be^{94} 、 Be^{95} 、 Be^{96} 、 Be^{97} 、 Be^{98} 、 Be^{99} 、 Be^{100} ，及其他原子序較大於鋰元素之實驗，亦在絡繹研究中。例如當鈹 Be 受氫核之打擊時，則起下列反應而盛發中子 n^1 ，同時多量之能游離成為 γ 輻射線之形式而放出。



由此反應，可知有未發見之質量為 10 之鈹同位元素生成。同樣，在原子因氫核而蛻變之際，似有放射性物質之生成，亦曾有人試行實驗云⁽²⁷⁾。

最後，就氫核與氫核之互相衝突而論，容俟第十一章詳述之。

要之，此新發見之氫核，在原子蛻變之際，當然與氫核同有重大之功用，洵屬確實。關於原子結構問題，當然予以重要之指示，無庸疑義也。

第五章 参考文献

1. I. Estermann and O. Stern, *Z. Physik.*, **86** (1933), 132; *Phys. Rev.*; **45** (1934), 761; *Nature*, 133 (1934), 911.
2. I. I. Rabi, J. M. B. Kellogg and J. R. Zacharias, *Phys. Rev.*, **45** (1934), 769.
3. E. O. Lawrence, M. S. Livingston and G. N. Lewis, *Phys. Rev.*, **44** (1933), 56.
4. M. C. Henderson and E. O. Lawrence, *Phys. Rev.*, **44** (1933), 781.
5. G. N. Lewis, M. S. Livingston, M. C. Henderson and E. O. Lawrence, *Phys. Rev.*, **45** (1934), 212.
6. G. N. Lewis, M. S. Livingston, M. C. Henderson and E. O. Lawrence, *Phys. Rev.*, **45** (1934), 497.
7. L. Rutherford and A. E. Kempton, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A 143** (1934), 724.
8. H. J. Walke, *Phil. Mag.*, **17** (1934), 793.
9. H. J. Walke, *Phil. Mag.*, **17** (1934), 1023.
10. L. Rutherford, *Nature*, **132** (1933), 955.
11. G. N. Lewis, M. S. Livingston and E. O. Lawrence, *Phys. Rev.*, **44** (1933), 55.
12. M. S. Livingston, M. C. Henderson and E. O. Lawrence, *Phys. Rev.*, **44** (1933), 782.
13. E. O. Lawrence and M. S. Livingston, *Phys. Rev.*, **45** (1934), 220.
14. H. R. Crane and C. C. Lauritsen, *Phys. Rev.*, **45** (1934), 227.
15. C. C. Lauritsen and H. R. Crane, *Phys. Rev.*, **45** (1934), 315.
16. C. C. Lauritsen and H. R. Crane, *Phys. Rev.*, **45** (1934), 493.
17. C. C. Lauritsen and H. R. Crane, *Phys. Rev.*, **45** (1934), 550.
18. H. R. Crane, C. C. Lauritsen and A. Soltan, *Compt. rend.*, **197** (1933), 918.

19. M. A. Tuve and L. R. Hafstad, *Phys. Rev.*, **45** (1934), 651.
20. M. A. Tuve, L. R. Hafstad and O. Dahl, *Phys. Rev.*, **45** (1934), 746.
21. L. R. Hafstad, M. A. Tuve and O. F. Tuve and O. F. Brown, *Phys. Rev.*, **45** (1934), 746.
22. M. J. E. Oliphant, B. B. Kinsey and Rutherford, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A 141** (1933), 722.
23. M. L. Oliphant, E. S. Shire and B. M. Crowther, *Nature*, **133** (1934), 277.
24. P. I. Dee and E. T. S. Walton, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A 141** (1933), 733.
25. Cockcroft and Walton, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **144** (1934), 704.
26. Ta-yu Wu and G. E. Uhlenbeck, *Phys. Rev.*, **45** (1934) 358.
27. M. C. Henderson, M. S. Livingston and E. O. Lawrence, *Phys. Rev.*, **45** (1934), 428.

第六章 重氫濃度之測定

§23. 由比重測定重水之濃度 關於重水及重氫之實驗的研究，通常最感必要之一事，當推已得試料中重氫濃度之測定。

考及試料，當尤以重水為最多，故如第十五節所述物理常數之差異，均得利用之。實際上以比重及光之折射率二者為尤便。就中前者之測定方法尤簡，不必採用特殊裝置，故最為實驗者所常用。

據比重以測定重水之濃度，其原理如次。純粹重水之比重為 $D_{25}^{21} = 1.1079$ ，已於第15節提及。但溫度則為 25°C ，且採同溫度下常水之密度為單位。其小數 0.1079 乃因重水含有原子率 100% 之增加而來。故比重為 $D_{15}^{25} = 1 + \Delta$ 之重水，得以 $\Delta/0.1079$ 表其重水中重氫之原子率。此計算係假定比重之增加與重氫之原子率成比例。此種假定之可否，已詳第16節，茲不復贅。又以上計算，係以 25°C 為準，實際上濃度若不特別增大，則雖非確為 25°C 亦無大誤。即通常取該溫度下常水之密度為單位，而用於比重，亦無不可。例如有比常水為 $D = 1.035$ 之重水時，其中所含重氫之原子率如次：

$$\text{H}^2\text{-之原子率} = \frac{0.035}{0.1079} = 31.5\%$$

若重氫之濃度渺乎其小，一如常水之含有百分之幾時，則

上列計算將起重要之誤差。例如取常水為單位，設有 $D=1.0000$ 之常水時，則其重氫之含有量必不能為零，而應與常水之含量相同。此種誤差，蓋由於常水中含有 $H^2:H^1=1:5000$ 之比之重氫，而仍被視為純粹之輕水 H^1OH^1 所致。嚴格言之，則非以此純粹 H^1H^1O 之密度為單位，更就比重以行上述之計算不可。設以成分為 H^1OH^1 之水之密度為 1.00000 ，則含有重氫 500 分之 1 之常水密度為 1.00002 。故若以後者為單位，則應加 0.00002 於比重，換算為以 H^1OH^1 為單位之比重，然後再行上述計算，方屬正當。例以明之，設有 $D=1.00003$ 之水，若換算為 H^1OH^1 單位，則因 $D'=1.00005$ ，故重氫之原子率如次：

$$H^2 \text{ 之原子率} = \frac{0.0005}{0.1079} = 0.04\%$$

即含有重氫 1 萬分之 4。但在重氫之含量大時，則此項補正，當然無復必要。

論比重之測定，則一切測定水之比重之方法均可應用。設有相當濃度之重水，通常以利用奧斯瓦特(Ostwald)氏比重計為便。但實驗上則往往因重氫之濃度過小而感困難，如重水之比重，較諸常水僅及數千分之一，或僅有百萬分之幾之相差時即起。此種情形在研究重氫自然濃縮之際，固為最常見之必要問題也。

關於此種極小密度差之測定，則有種種研究所得之方策，

就中簡而且便者爲浮力秤(Bouyancy balance),其原理係以石英等所製之一定浮秤,投入試料之重水內,求其不浮不沉時之溫度。次將此浮秤投入常水,則當然沉而不浮。爲使其再成平衡起見,則不得不稍令溫度下降,藉使水之密度增加。此際水之密度增加,與溫度之下降相當,亦即與被檢重水之密度增加相當。在常溫附近,水之密度可因溫度百分之一度之上下,而有百萬分之幾之增減,故用良好之恆溫槽,以培克曼(Backmann)氏溫度計測溫,乃得施行極爲精密之測定。

根據浮力秤之同樣原理,復有利用浮秤者,惟需求出其平衡點,以代溫度之上下。在浮秤中貫以鐵心,又置電磁線圈於試料容器之下部而通以電流,測定通過此種線圈之電流若干,乃適可吸引上升之浮秤停止⁽²⁾。根據入純水時與入重水時其平衡所需電流強度之差,即可算出兩者密度之差矣。此外尚有設法同樣採用浮秤,而充重水於浮秤之中者,因其中空而上浮,故全體浮游於純水中,變化外壓而加減其浮出之容積,此法亦可求出平衡之位置⁽³⁾。

復有利用容積極大之比重瓶,以測極大密度差之方法,華許本氏一系採用之⁽⁴⁾⁽⁵⁾。如在測定天然水中之重氫時,則因可採之試料既較多,故在密度之差極小之情形下,此法至爲便利⁽⁶⁾。

§30. 由折射率測定重水之濃度 在比重以外之物

理性質中，凡於輕水與重水有相當差異者，皆得用於重水濃度之測定。就中利用光之折射率之差者，亦屢見不鮮。重水之折射率較常水小，其差於 20°C 用鈉之 D 線時為 $\Delta n = -0.00462$ 。是以重氫之含量小時，折射率之差亦極小，應用普通之折射計 (Refractometer) 等尙嫌不足，故有採用精確干涉儀 (Interferometer) 之必要。

克力斯脫 (Crist) 穆費 及 尤雷 三氏，曾以 蔡司 (Zeiss) 製之水干涉儀 (Water interferometer) 施行精密之實驗^①。其原理係使發自鎢電球之光，平行通過二容器。其一充以常水，另器則充入被檢之重水，因二者折射率之差異，通過之光，乃互生相之交錯，得以適當玻璃補償器 (Compensator) 補償之。此補償之程度，可由刻度指出。視折射率之差，即知重氫之含量。但實際上則因讀出之刻度並不與折射率之差成比例，且折射率之差又不能完全與密度之差成比例，以此種種理由，故用此法以行絕對的測定並不便利。若代以預先測定比重之已知濃度之重水，用以補正器械之刻度，即易由簡單之手續測知重氫之含量。在試料之分量極少時，採用此法最便。

如欲檢定自然水等所含重氫之濃度，設其含量與常水不相上下，則無論用比重法或折射率法，均非有特殊之裝置，無從感知其微量之差，蓋前已詳言之矣。又若此種特殊之裝置不能再簡，則可利用分離能率一定之電解裝置，分別濃縮

被檢試料及常水使達同一程度，然後再用尋常比重計，比較其密度而考究之⁽³²⁾⁽⁹⁾。但實際上則其精確程度，較諸直接比較未經濃縮物時，固不免甚為遜色也。

§ 31. 氫氣中重氫濃度之測定 以水為試料，以測重氫之含量，前已言之矣。茲請述氫之氣體中重氫含量之測定，蓋亦非無必要者也。尤雷氏等比較利用於重氫發見時輕重兩氫巴爾麥線之光度固為毫不困難之一法。但若所用之試料為水，則應利用何種方法以分解其氫之氣體，而測定其中重氫之量，遂有間接注意試料水中濃度之必要。即試料水應令儘可能的完全分解，若僅僅分解試料水之半量，則因輕水之分解較速，遂陷重大之誤差矣。由試料水製氫，或使與金屬鈉之類作用，或令化氣通過赤熱之鐵絲，均無不可。

重氫之濃度，又得由質譜之強度而決定之⁽³²⁾⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾。但如是則又有利用特殊裝置如質譜儀之必要，初不能視為一般的可以利用之方法也。法加斯(Farkas)氏兄弟，曾應用氏等測定鄰位氫及對位氫濃度之裝置，以測定重氫之濃度。其原理蓋利用特殊之裝置，以比較被檢氣體之導熱系數(Thermal conductivity)者。利用少量之試料，即可從事實驗，乃此法之特長也。

第六章 參考文獻

1. G. N. Lewis and R. T. Macdonald, *Journ. Chem. Phys.*, **1**(1933), 341.
2. E. S. Gilfillan, Jr., *Journ. Amer. Chem. Soc.*, **56** (1934), 406.
3. E. S. Gilfillan and M. Polanyi, *Z. Phys. Chem. A* **166** (1933), 254.
4. E. W. Washburn, F. R. Smith and M. Frandsen, *Journ. Chem. Phys.*, **1**(1933), 288; *Bur. Standards J. Research*, **11** (1933), 453.
5. E. W. Washburn and E. R. Smith, *Bur. Standards J. Research*, **12** (1934), 365.
6. G. N. Lewis and D. B. Luten Jr., *Journ. Amer. Chem. Soc.*, **55** (1933), 5061.
7. R. H. Crist, G. M. Murphy and H. C. Urey *Journ. Amer. Chem. Soc.* **55** (1933), 5060; *Journ. Chem. Phys.* **2** (1934), 112.
8. H. Frenmeyer und H. Gärtner, *Helv. Chem. Act.*, **17** (1934), 334, 549.
9. K. Schwarz, L. Küchler and H. Steiner, *Z. Elektrochem.*, **40** (1934), 298.
10. H. C. Urey, F. G. Brickwedde and G. M. Murphy, *Phys. Rev.* **40** (1932), 1.
11. C. A. Bradley Jr. and H. C. Urey, *Phys. Rev.* **40** (1932), 889.
12. W. Bleakney, *Phys. Rev.*, **39** (1932), 536; *ibid.*, **41** (1932), 32.
13. W. Bleakney and A. J. Gould, *Phys. Rev.*, **44** (1933), 261.
14. H. Kallmann and V. Lazarev, *Naturwiss.*, **20** (1932), 206.
15. A. Farkas and L. Farkas, *Nature*, **132** (1933), 891.
16. A. Farkas, *Z. Phys. Chem.*, **B 22**, 1933, 344.

第七章 重氫之人工濃縮

§32. 重氫之人工濃縮 重氫雖屬元素之一種，但就吾人今日之知識，則欲自普通之氫等製而出之，尙屬不易。然常氫或常水中恆含有極多之量，既如前述，故就此中提取重氫或使此等物質中重氫之濃度增加，當屬可能。此種操作，謂之重氫之濃縮 (Concentration)。濃縮所用之原料，以氫之氣體及水最爲普通。濃縮之方法，則無論利用何種輕氫與重氫性質之差異，均無不可。目前採用之方法雖有多種，但就原理而論，得大體上區別如次：其種數想當與日俱增也。

- A. 以氫爲原料之濃縮
1. 氣態氫之分別擴散
 2. 氣態氫之分別吸附
 3. 氣態氫之分別氧化
 4. 液態氫之分餾
- B. 以水爲原料之濃縮
1. 分別電解
 2. 分餾
 3. 分別吸附
 4. 由化學反應分別分解

此等方法，固猶未能完全視爲適用的重氫或重水之濃縮法也。現今最有希望者當推水之電解法，由於多數學者之研究，近且一部份達工業化，吾人曾於第二章中詳述之矣。至於其他方法，則由於將來研究之如何，其成爲優良製法之

可能性亦甚大，本章當就其原理簡單說明之。就重氫之發見而論，若吾人僅以獲得一種質量為 2 之氫同位元素，則就今日吾人之知識言，恐無甚大書特書之必要。蓋其所以隨此問題而俱來如此重要性之原因，當以重氫易於濃縮之一端佔其大半。重氫濃縮之成功，非僅對於歷來以為同位元素不能由化學方法分離之見解劃一鴻溝，即對於重氫本身之研究，亦且將為大觀，如一新元素之發見焉。

§33. 氣態氫之分別擴散 使分子量相異之兩種氣體之混合物，通過多孔性之壁如毛磁筒之類而行擴散時，則因分子量小者迅速擴散以去，殘留之氣體混合物內，乃富有分子量較大之物質。此種現象得視為氣態同位元素分離之方法，固早為世人所注目矣。史丹馮爾曼兩氏曾試行此法於重氫之發見，已於第 2 節中述及。但兩氏之嘗試終於未克成功者，就今日吾人之知識言之，寧謂為當然。蓋以原子率言，僅僅混入 0.02% 之重氫，且祇由一次之擴散，其勢當然不能分離至可測之程度。雖理論上確應發生微量之濃縮，要必拋棄唯一之擴散而有代以反覆若干次之必要也。赫芝 (Hertz) 氏由此理想出發，其裝置係串聯史丹馮爾曼兩氏所用毛磁筒之擴散裝置，多至 48 個而成。其聯結方法着眼於各部作用之重合進行。導入欲行分離之混合體，則輕重兩成分次等分別集積於反對之方向，終達完全分離。氏由此種裝置先行分離氖之 20, 22 兩同位元素而達成功。



第三圖

由擴散所示經重氫
分離之巴爾麥光譜 α 線

其次用於氦之實驗，亦獲良好之結果⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾。

但此處有應加注意者，即氦為一原子分子，其分子亦即原子。故輕重兩種粒子之分離，亦即同位元素之分離，然氦則異其旨趣。緣含有輕重兩氦之氣態氦，當由 H^1H^1 ， H^1H^2 ，及 H^2H^2 之三種分子而成。實際上 H^2 之全量極少時，則 H^2H^2 之分子亦必極少，故輕粒子可視為 H^1H^1 ，而重粒子為 H^1H^2 。若果僅有上述之裝置以分離氦之氣體，則雖可得 H^1H^1 之輕成分，但重成分則終不勉為 H^1H^2 之混合分子， H^1 與 H^2 初固未能完全分離也。為防止此項缺點計，可於上述裝置之適當所在插入放電管，然後放電，則集聚該處之 H^1H^2 分子，乃起一部份組成上之變化而成 H^2H^1 及 H^2H^2 。如斯進行之際，同時施行擴散，乃得分離極純粹之重氦。插圖之中央，明示未分離前氦之巴爾麥光譜 H_{α} ，相當於 H^2 及 H^1 之二黑線亦極明顯。此真真之上部及下部，標示由此裝置分離後重氦及輕氦之光譜，二者均不顯些微反對成分之線，此種方法之如何有效，可由此見，蓋現時所知之分離法中，此法堪稱最為完全者。

論擴散壁，亦有考及毛磁以外之其他物質者。如冷格 (Landger) 氏曾推荐半透性物質之紙⁽⁴⁾。復有考及歷來所知可使氦氣良於擴散之金屬如鈹壁等者⁽⁵⁾⁽⁶⁾⁽⁷⁾。在此種情形之下，氦可在鈹之實質中解離，成為原子而擴散，此點則與毛磁壁等異趣。鈹壁之兩側，如有百倍壓之相差時，則由

氫氣之一次擴散，重氫之濃度可達4倍⁽⁵⁾⁽⁶⁾。尤雷氏等正以鐵為實驗，亦有同樣之性能焉。

§34. 氣態氫之分別吸附 氫雖為一切氣體中之最難於被吸附者，但在液態空氣之低溫之下，亦可為活炭之類吸附若干。此際由種種方面着想，可認為氫解離成原子而附着於吸附劑之表面⁽⁸⁾⁽⁹⁾。即認為與吸附劑之表面原子發生一種化合，亦無不可。但如第25節所述，則因重氫原子之化學的結合力較諸輕氫原子為強，故若重復設法取出此種被吸附之氫時，當以取出輕氫原子較速，其最後取出之部份必當富有重氫焉。

· 泰洛，戈爾特，勃雷克奈三氏據此理論，取多量之氫，使吸附於冷於液態空氣之活炭，然後再於同溫度下提出之，用質譜儀檢視最後提出之少量氫氣，果見重氫之濃度增加。例如取約5升之氫氣，使於液態空氣之溫度下行兩次分別吸附，則於最後90cc.之物質中，測知 H^2 之濃度較最初約增五倍。由分別吸附之分離能率，理論上當然溫度愈低而愈妙，故若以液態氫之溫度替代液態空氣，其結果更增滿意，自屬當然。

§35. 氣態氫之分別氧化 如第23節所述， H^1 之化學性大抵較諸 H^2 為活潑，且其發生反應亦較易。故就氫氣之氧化而論， H^1 之氧化為水亦較速。本法即係利用此種氧化速度之差異者。亨德 (Hunt) 氏曾用氧化銅以令氫氣分別

氧化⁽¹⁾。茲舉其一例如次。試電解含有 H^2 相當於 $H^2:H^1=1:200$ 之比之重水，令所得之氫氣通過氧化銅而氧化。此際適當加減氫氣之流通速度，使氫之全體之半量於 $200^\circ C.$ 之下氧化，其尚有未受氧化之殘餘半量，則復令與熱至 $600^\circ C.$ 之氧化銅完全氧化。分別以容器集取如此生成之兩部份之水，比較其重量，則低溫氧化所得之水，較諸高溫氧化所得者為較。其比率就 $10cc.$ 而言，則相當於 6.6 毫克，即由低溫下之部份氧化，足使氫氣中 H^2 之量增加也明矣。

以上係就氧化之情形而言，實則其他方法亦屬同理，蓋由化學反應之分別分離方法應有多種也。

§36. 液態氫之分餾 液態氫之分子究竟如何，亦與其他液體相同，概屬尚未明瞭之列。若認為大體上與氣態之分子相若，由 H^1H^1 ， H^1H^2 ， H^2H^2 及其集合物而成，則亦無不妥。故若分餾液態之氫，則富有重氫之部份必當殘留於後。尤雷，勃雷克奈，穆費三氏即由此法而得發見 H^2 之成功，吾

人已於第2節中述及之。抑尤有進者，言分餾，則成分之氣壓比愈大而愈為有效，但通常則溫度高而氣壓之差大，其比則反減小，故就此點而論，分餾當以可能的低溫為最妙。分餾通常液體之際，其所以採用減壓蒸餾有效者為此。分餾液態之氫亦同，在稍高於氫之三重點（絕對溫度 $14^\circ K$ ）以上之低溫低壓下，施行分餾之結果，以 6 升之液態氫開始，最後餾出之氫氣 2 至 $3cc.$ 中， H^2 之濃度約可增達 5 倍。反之，同

樣 6 升，於一氣壓之下，即氫之沸點(20.4 K)下施行分餾時，則毫無濃縮可見。

稽孫(Keesom)范偉克(van Vijk)及杭梯斯(Haantjes)三氏亦曾實行液態氫之分餾。氏等取 40 升之液態氫，在較 14°K 略高之溫度下分餾三次終得含有 H^2H^2 分子 3% 之氣體 2 升。

§37. 水之分別蒸餾 重水之氣壓較低於輕水，故又得由分餾法使兩者分離。但如第 15 節所述，則兩者之氣壓又極相近，故分餾時有採用非常有效分餾器(Still)之必要。分餾器既極有效矣，然蒸餾之速度又不免極為遲緩之憾。路易士及華許本氏曾煞費經營，特別設計大至數十尺之分餾器以行實驗，行見實際上殘留之水，其密度逐漸加增⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾。試舉華許本氏實驗之一例。氏用 35 尺之蒸餾塔分餾 1.5 升之水，在約 16 個月之後，殘留物之密度約增加十萬分之三。此蓋在常壓下施行蒸餾之結果，若改行減壓蒸餾，則分餾之效果，當可信其更臻良好也⁽¹³⁾。欲僅由分蒸餾法以得純粹之重水雖屬不易，但此法有一時處理多量之水之便利若與電解法等相輔為用，將來或能成為相當便利之方法也。

由蒸餾，尤以真空蒸餾之能使水中同位元素之比率改變此點於蒸餾精製富有重氫之濃厚重水時，尤應特加注意

(17)13

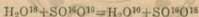
最後，就水之分餾濃縮而論，則尚有應加注意者，即此方法

係專一利用水分子全體之輕重是。然氧之同位元素亦有 16, 17, 18 之三種, 故水分子之分子量最大者, 當有 $\text{H}^2\text{O}^{18}\text{H}^2$ 之組成。若有分餾之結果, 其分子量愈大者殘留愈後論, 則 O^{18} 亦應與 H^2 同時濃縮。路易士氏曾有關於此點之有趣實驗如次⁽⁴⁾。

取由分餾所得比重增加 0.000182 之水一部份, 通氮使達飽和後, 再用唧筒抽去之。反覆此種操作六次, 重水之過剩密度減至 0.000085。此蓋如第 18 節所述, 重水中之 H^2 , 與氮中之 H^1 起互換反應如次, 重水中過剩之 H^2 被除去所致也。



復取同一試料之另一部份, 先令二氧化硫飽和然後抽去之, 則起反應如次, 重水中之 O^{18} , 為 O^{16} 所取代焉。



由此操作, 重水之過剩密度減至 0.000109。試比較以上之實驗之結果, 則所用重水之過剩密度中, 由氮之減少量為 $0.000182 - 0.000085 = 0.000097$, 蓋因 H^2 之濃縮而起。又由二氧化硫之減少量為 $0.000182 - 0.000109 = 0.000073$, 此可歸因於 O^{18} 之濃縮而來。由是以觀, 密度之總過剩額 0.000182 中, 可加說明者僅有 $0.000097 + 0.000073 = 0.000170$ 而已。此結果實屬罕見。蓋此外並未有人從事同樣之實驗, 故比較無從也。

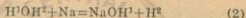
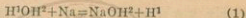
§38. 水之分別吸附 氫氣之分別吸附於活炭, 而使重

氫濃縮之事實，已於34節中敘及。試以活性炭處理水，則此際亦起同樣之現象。華許本，史密斯，富蘭生 (Frandsen) 三氏曾作關於此事之實驗⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾。茲舉示一例如次。取過剩密度對於常水為0.000053之重水500立方毫米，加入300克之活性炭放置之，五星期後由蒸餾法取出其上部之澄清液175立方毫米，復繼續蒸餾以抽出其最後部份之123立方毫米。抽取最後一滴之際，非將活性炭加熱至600°C. 以上，藉真空唧筒之助不為功，可見其最後部份之被活性炭所吸附至屬堅強也。由此方法可取得上澄水176立方毫米及吸附水123立方毫米，試將兩者之密度與原料水分別比較，則上澄水較輕0.0000065；反之，吸附水則較重0.0000065。此結果蓋示水之被吸着性，以重水之部份較輕水之部分為強也。

§ 39. 水由化學反應而起之分別分解 如第25節所述，重氫之化學反應，其速度大體上較諸輕氫為小。故投鈉等入水而使之分解時，則輕氫當較重氫游離迅速而先行逸散，殘剩之水內，乃富有重氫無疑。此種設想，已有多數學者，如范頓斯 (Fakas) 兄弟⁽¹⁾，薩波 (Szabo) 氏⁽²⁰⁾，台維斯 (Davis) 氏，莊士敦 (Johnston)⁽²¹⁾ 氏等加以實驗的證明矣。最近許士 (Hughs)，殷嘉爾 (Ingold)，威爾遜 (Wilson) 三氏且對於此問題更作最廣汎之研究焉⁽²²⁾。

在此種情形之下，可據水之電解時同樣之計算法，由輕氫之百分損失 (Percentage loss) 大於重氫一方面若干倍之

值而求得分離係數 (Separation coefficient)。比較其結果，則分離能率堪與電解時相匹敵。例如用水與鈉，則其值為 2.5—3.0 附近，用其他鹼金屬亦同。用鋰之分離係數為 1.5，鉀為 2.0。如用酸或鹼以代溶劑之水，亦幾一定而無變化。此蓋分離原因之所在，實基於次列水之取代反應。而 (1) 式之反應，其進行且較速於 (2) 式數倍也。



易言之，當鈉等溶解於酸類之際，與反應之成對照者乃水分子之本身，由於游子化傾向之差，氫游子之不被放電驅逐也明矣。

如後者游子化傾向之差異作用，乃由鈣或鉛溶解於酸時而起。此際溶解之金屬，由游子化傾向之差即電溶壓之差而驅出氫游子，自身則成為游子而行溶解。此種情形之下，重氫亦起濃縮，分離係數則如次表所示：

| Ca | Mg | Al | Mn | Zn | Cr | Fe | Co |
|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| 1.3 | 2.1 | 4.0 | 5.1 | 5.6 | 4.5 | 4.3 | 4.1 |

此蓋表示 H^1 與 H^2 之間，僅屬有些少電溶壓之差而已。若如上述之由游子之驅逐而起分離，則所用金屬之電溶壓，應在可能範圍內與氫之電溶壓相接近，即感覺 H^1 與 H^2 之些少電溶壓之差，愈銳敏者愈為有效。上表自 Ca 至 Co，乃係按照電溶壓之漸小而與氫愈接近之次序而排列者。即愈在

表之右方者，其分離能率愈佳。實則由Ca以至Zn俱與預料相合，但Cr, Fe及Co之三者則屬例外。蓋此等元素為用作氫之催化劑之最有效者，足以促進所發氫中之 H^1 ，與殘留重水中之 H^2 發生互換反應，分離能率乃由此不無所損矣⁽²²⁾。

溶鋁砂等於鹼液之際，重氫亦起濃縮。鋁之分離係數，相當於4附近，砂則有2強之值。在此種情形之下，吾人可認為鹼之氫氧基，在反應中當以 OH^1 一方面較之 OH^2 易於分解。

許士，殷嘉爾，威爾遜三氏曾用純粹金屬以外之其他合金，汞齊，以及 CaH_2 ， CaC_2 ， Al_4C_3 等化合物，以分解水，酸，及鹼，此際亦起重水之濃縮。就中且以使用鋅銅偶（Zinc copper couple）時最為有效。所謂鋅銅偶者，乃使銅沉着於鋅之表面而成。例如使鋅面沉積半量之銅之鋅銅偶，溶解於約5N之硫酸時，其分離係數可達8。如此有效之分離，如就電解法或其他方法而論，雖亦未嘗不能臻此，將來裝置方面之研究愈臻完善，必能成為極有效之濃縮法無疑。

又若使用金屬碳化物，則發出者不為氫而為碳化氫，此際分離之發生一如上述，如用 CaC_2 ，分離係數可得1.5，若用 Al_4C_3 ，可得2.0⁽²³⁾。

第七章 參考文獻

1. G. Hertz, *Naturwiss.*, **20** (1932), 493; *ibid.*, **21** (1933) 884; *Z. Physik*, **79** (1932), 108, 700.
2. R. Frerichs, *Naturwiss.*, **22** (1934), 113.
3. H. Harmson, *Z. Physik*, **82** (1933) 689.
4. R. M. Laner, *Phys. Rev.*, **40** (1932), 1047.
5. L. Harris, W. Jost and R. W. B. Pearse. *Proc. Nat. Acad. Sci.*, **19** (1933), 994.
6. O. Lühr and L. Harris, *Phys. Rev.*, **45** (1934), 843.
7. C. G. Fink, H. C. Urey and D. B. Lake *Journ. Chem. Phys.*, **2** (1934), 105, 301.
8. H. S. Taylor, *Journ. Amer. Chem. Soc.*, **53** (1931), 578.
9. H. S. Taylor and A. Sherman, *Trans. Faraday Soc.*, **28** (1932), 247.
10. H. S. Taylor, A. J. Gould and W. Bleakney, *Phys. Rev.*, **43** (1933), 496.
11. H. Hunt, *Journ. Chem. Phys.*, **2** (1934), 106.
12. W. H. Keesom, van Vijk and J. Haantjes, *Proc. Acad. Sci. Amsterdam*, **36** (1933), 248.
13. G. N. Lewis and R. E. Cornish, *Journ. Amer. Chem. Soc.*, **55** (1933), 2616.
14. G. N. Lewis and R. T. Macdonald, *Journ. Amer. Chem. Soc.*, **55** (1933), 3502.
15. E. W. Washburn, E. R. Smith and M. Frandsen *Journ. Chem. Phys.* **1** (1933), 288; *Bur. Standards J. Research*, **11** (1933) 459
16. E. W. Washburn and E. R. Smith, *Journ. Chem. Phys.*, **1** (1933) 426.
17. N. F. Hall and T. O. Jones, *Journ. Amer. Chem. Soc.*, **56** (1934), 749.
18. A. B. Lamb and R. E. Le, *Journ. Amer. Chem. Soc.* **55**

- (1913), 1681.
19. A. Farkes and L. Farkas, *Nature*, **133** (1934), 139.
20. J. Horiuti and L. Szabo, *Nature*, **133** (1934) 527.
21. C. O. Davis and H. L. Johnston, *Journ. Amer. Chem. Soc.*, **56** (1934), 492,
22. E. D. Hughes, C. K. Ingold and C. L. Wilson, *Nature*, **133** (1934), 291; *Journ. Chem. Soc.*, 1934, 493,
23. V. Lombard and C. Eideher. *Cimpt. rend.*, **198** (1934), 932.



第八章 重氫之自然濃縮

§ 40. 重氫之自然濃縮 大多數元素為各該同位元素之混合物，故其實測之原子量，乃示此等同位元素質量之平均值，此蓋盡人皆知者也。然事有不可思議者，即凡屬同一元素，不論其出產情形之如何，而殆有一定不變之原子量，豈同一元素者，其同位元素混合之比率，果一定不變歟。抑天地創造之際，僅由偶然之原因而如此，或另有其他之根本原因在，此問題雖為現時尚未解決者，但至少地球上同一元素之同位元素，其產出之比率之一定，當屬不可思議也。

重氫及輕氫既互為同位元素，則其產出之比率，亦應為上述之一般法則所支配。即無論如何種類之氫，水或氫化合物，其中所含兩氫之比應為一定。實際上勃拉特雷(Bradley)，尤雷兩氏於發見重氫之後，即用比較巴爾麥線之強弱方法，以檢查自種種方面之天然氫與天然水，其結果一如預料，在各物之重氫含有量之間，並無何種差異可見^①。

但若謂 H^1 與 H^2 之產出比率一定，則此語究屬正確至如何程度，乃不無若干疑問。如第37節所述，重水較之輕水稍具不揮發性，故實際上得由分餾而使重水濃縮至某種程度，更推而以及天然界之死海，如此長年不絕蒸發之處，其水中亦必富有若干重水焉。又如第19節所述，重水對於生體有顯著之作用，則生體對於此種差異，當然頗具銳敏之感覺，然

則生體之各部分中， H^2 與 H^1 之比率，恐亦有多寡之處也。

關於自然界重氫自然濃縮之問題，據多數學者研究之結果，得一言以蔽之曰，大體上頗難認為與平均值有差異，雖有時不免若干差異，則以發見重氫濃度之增加為甚，但其差亦微乎其微，未有超過百萬分之若干之程度者。

據翁沙特(Unsöld)氏由太陽光譜之測定，推言太陽中重氫之重量，尚較小於 $H^2:H^1=1:100,000$ 云⁽⁹⁾。

§41. 礦物界中重氫之自然濃縮 論礦物界中重氫之自然濃縮，測首宜考及與蒸發之有關。岐菲倫(Gilfillan)氏曾選用最普遍之海水為試料。取大西洋之水充分精製後，如第29節所述，採用以磁石吸止浮秤以求平衡位置之方法，則得與同樣精製而來自水道水之密度之比，在零度時為1.0000034。即發見大洋之水，其密度約較大百萬分之二，蓋可認為海水方面，因蒸發而較淡水富有 H^2 所致也⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾。

準此，則死海之因蒸發較盛，其鹽分必較海水增多，且應起同樣 H^2 之濃縮。華許本，史密斯兩氏曾用大西洋以外，如美國鹽湖之水及死海之水等，亦發見其密度較諸常水增加百萬分之二，三⁽¹²⁾。但如此微量之差，測定上頗感困難，然則其為真為偽，吾人當不易加以確定也⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾。

此外又有與上列事項相關者，即華許本，史密斯兩氏發見加州產之天然硼砂，其結晶水稍重⁽¹⁵⁾。該處所產天然硼砂，為 $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ 及 $Na_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$ 兩種結晶之混合物。其

晶結水之重者，屬於含有晶結水較少之 $\text{NO}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 。前者之晶結水，則與普通之水並不顯示若何差異。蓋鹽湖蒸發漸達乾涸之際，最後殘存之水內因蒸發而飽含重水，硼砂即與此水結合成 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ，其中晶結水之密度約較重於常水百萬分之七。此種事實與沉積礦物之成因相提並論，固不失為有興味之問題也。

§ 42. 生物界內重氫自然之濃縮 如第19節所述，多量之重水對於生體有毒，但少量則反呈生理的刺激。又如光學異性體之分離，在試驗管內雖為不易進行之反應，但於某種生體內則進行極易，此為衆所共和之事。試由此種情形推測，則生物界中，難免不在某處發生重氫之分離濃縮等現象也。

多數學者從事於此方面之研究，就牛乳、血液、尿及植物之流通水、果實之汁液等實驗，並未發見與常水之不同⁽⁶⁾⁽⁷⁾。時迄今日，亦有得認為與常水不同者，如柳之壓榨汁液及燃燒其壓榨殘渣而得之水，對於常水密度之增加，約各為百萬分之三及五強⁽⁸⁾。又燃燒蜂蜜所得之水，其密度對於常水約增加百萬分四左右云。⁽⁷⁾

對於生體有關之煤、石油、天然煤氣等物，亦有加以研究者⁽⁹⁾。就無煙煤、丙烷等而論，則並未發見何種差異，但燃燒石油、苯等所得之水，則較諸常水之密度略見增加，其差數於石油約為百分之七，就苯而言，則達百萬分之八之多。蓋亦煤及石油等之生因有關之趣事也。

第八章 參考文獻

1. C. A. Bradley Jr. and H. C. Urey, *Phys. Rev.*, **40** (1932), 889.
2. E. S. Gilfillan, Jr. *Journ. Amer. Chem. Soc.*, **56** (1934) 406.
3. E. W. Washburn and E. R. Smith. *Bur. Standards J. Resear.*, **12** (1934), 305.
4. H. A. C. MaKay, *Nature*, **133** (1934), 611.
5. R. Robertson, *Nature*, **133** (1934), 611.
6. H. Erlenmeyer und H. Gärtner, *Helv. Chim. Act.* **17** (1934), 334, 549.
7. M. Dole, *Journ. Chem. Phys.*, **2** (1934), 337; *Journ. Amer. Chem. Soc.*, **56** (1934), 999.
8. W. W. Stewart and R. Holcomb, *Journ. Amer. Chem. Soc.*, **56** (1934), 1422.
9. A. Unsöld, *Naturwiss.*, **20** (1932), 936.

第九章 重氫化合物

§43. 重氫化合物 普通化合物中之氫，與含於水中者同，但嚴格言之，則為輕重兩氫之混合物。祇以重氫之原子率僅及全體5000分之1，故實際上如視為純粹之輕氫化合物並無二致。設此類化合物中之氫，為重氫之原子逐漸取代，則當然有無數重氫化合物 (Deuto-compounds) 可得之理。如以氫苯等一分子內含有多數氫原子者為例，則由重氫取代其中任何一原子之結果，將有數種重氫化合物可得，且其數實屬無限，言之決非過當也。

如此所得之重氫化合物，其性質必視普通之氫化合物有若干相異之點，試以重水為例，固不難推想及之。吾人且不得不謂將由此展開一種新化合物之分野也。就此點而言，尤以有機化合物最感興趣。但迄今關於重氫化合物之研究，殆祇專限於重水。最近設立之加州同位元素公司，則除重水之外，且有其他重氫化合物之製出焉⁽¹⁾ (可參閱第11節)。

§44. 無機重氫化合物 無機化合物中之氫原子，概以游子狀態而結合，故若令與重水相作用，則如第18節所述，由氫原子之互換反應，易於變化而得重氫化合物。如酸鹼及氨基即其好例。但根據此種方法時，其取代之程度恆視平衡常數之大小而定，至少在理論上不能起完全的取代。

最純粹之重氫化合物，可由不含氫之適當化合物，以純粹之重水分解而得。例如重氮，可以重水之蒸氣分解氮化鎂 Mg_3N_2 而得⁽⁵⁾。又重鹽酸則可由無水氯化鎂 $MgCl_2$ 與重水之反應而成⁽⁶⁾。

若以所得之重氫化合物與相當之普通氫化合物比較，則大體上融點沸點較高，氣壓較低又蒸發壓較大，蓋與輕重兩水之比較相同。但其程度則視化合物之種類而略有不同，尚不能遽謂定論也。例如就重水重氮而論，則上述諸量，對於普通化合物均顯相當大小之差異⁽⁵⁾，但就重鹽酸⁽⁶⁾，重氫酸等而論，則同樣之差，又微乎其微矣。又重醋酸之氣壓，較諸普通醋酸反高。次例係就重氮測得之結果，用作比較之輕氮為普通之氮，重氮之純度為 99%⁽⁵⁾。

| | 熔 點 | 沸 點 | 在 238.6°C 之氣壓 (水銀立方毫米) |
|-------------|--------|----------|---------------------------|
| 輕氮 NH_3 | 195.°K | 239.75°K | 714 |
| 重氮 NH_2^2 | 109° | 542.3° | 628 |

但氮之有臭，則並無變化。又因取代之程度，應有 $NH^1H^1H^2$ ， $NH^1H^2H^2$ 及 $NH^2H^2H^2$ 之三種重氮生成，上例所述者，則相當於最後一種。氮分子中之輕氫為重氫所取代之際，若論及分子間相互距離，振數之如何變化，亦殊堪耐人尋味，此類問題，可由紅外線光譜方面研究之⁽⁵⁾⁽⁶⁾。依據同樣方針，對於重鹽酸，重氫化鋁之類，亦有加以研究者⁽⁷⁾⁽⁸⁾。

重氫化合物之差異，非僅顯現於物理的性質，即於化學的

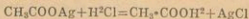
性質亦然。例如碘化氫中，重氫之含量愈多，則熱分解之程度愈見增加等是⁵⁰⁽¹⁰⁾。

§ 45. 有機重氫化合物 關於此部門之研究，有待於將來者甚多。有機化合物中之氫，如在酸基，氫氧基中之氫原子則成游子態之結合，故易由互換反應而為重氫所取代。反之，與碳結合之氫則作原子態，倘無催化劑之存在，則不易起取代反應也。

簡單的有機重氫化合物，可用重水分解碳化物而得，例如重甲烷可由碳化鋁與重水作用而得¹¹⁾。重乙炔可由碳化鈣與重水作用而成。

有機化合物中最重要者有鏈烴之甲烷及環烴之苯，與此相當之重氫化合物之種數，則甲烷至少有四種，而苯則有十三種之多¹²⁾。由此可見有機重氫化合物之複雜性矣。又當重氫取代輕氫之際，C-H間之距離，振數等之變化如何，亦為一富有興味之問題，關於此點，則有待於重氫化合物之紅外線光譜，刺曼光譜等之測定而後可決¹³⁾¹⁴⁾¹⁵⁾。例如C-H²振動，則現出波數差 2179cm^{-1} 之刺曼線云。

醋酸亦為有機化合物中富有興味之一種。路易士，旭芝 (Schutz) 兩氏曾令重鹽酸作用於醋酸銀，則得僅有酸基之氫為重氫所取代之醋酸¹⁶⁾。



由此而來之重醋酸，與其他重氫化合物之情形相反，即其氣

壓視普通醋酸爲高。又醋酸蒸氣之易起二分子聚合，吾人早已知之，茲因重氫之取代，吾人當信其氣相之聚合必更加强⁽⁴⁾。此蓋所以表示重氫原子之結合力終較輕氫爲強也。由是以觀，則上述之重醋酸，其於重溶液中之分離度乃不得不減小。據實測之結果，重醋酸於重水中之分離常數，較諸普通之醋酸僅達 $\frac{1}{3}$ 之程度云⁽⁵⁾。



第九章 参 考 文 献

- 10 W. A. Webb, *Ind. Eng. Chem. Nov. Ed.*, **12** (1934), 63.
2. H. S. Taylor and J. C. Junger, *Journ. Amer. Chem. Soc.*, **55** (1933), 5037.
3. G. N. Lewis, R. T. Macdonald and P. W. Schutz, *Journ. Amer. Chem. Soc.*, **56** (1934), 494.
4. G. N. Lewis and P. W. Schutz, *Journ. Amer. Chem. Soc.*, **56** (1934), 1002.
5. S. Silverman and J. A. Sanderson, *Phys. Rev.*, **44** (1933), 1032.
6. R. B. Barnes, W. S. Benedict and C. M. Lewis, *Phys. Rev.*, **45** (1934), 347.
7. J. D. Harcy, E. F. Baker and D. M. Dannison, *Phys. Rev.*, **42** (1932), 279.
8. W. Holst and E. Hulthen, *Nature*, **133** (1934), 496.
9. D. Rittenberg and H. C. Urey, *Journ. Chem. Phys.*, **2** (1934), 107.
10. H. C. Urey and D. Rittenberg, *Journ. Chem. Phys.*, **1** (1933), 137.
11. H. C. Urey and D. Price, *Journ. Chem. Phys.*, **2** (1934), 300.
12. H. C. Urey, F. G. Brickwedde and G. M. Murphy, *Science*, **78** (1933), 602.
13. E. F. Barker and N. Ginsburg, *Journ. Chem. Phys.*, **2** (1934), 299.
14. D. H. Rank, E. R. Bordner and K. D. Larsen, *Phys. Rev.*, **45** (1934), 566.
15. F. C. Whitemore, G. H. Fleming, D. H. Rank, E. R. Bordner and K. D. Larson, *Journ. Amer. Soc.*, **56** (1934), 749.
16. G. N. Lewis and P. W. Schutz, *Journ. Chem. Soc.*, **56** (1934), 493; 1002.

第十章 重氫之命名法

§46. 重氫之命名法 就重氫之種種方面觀察，均有與常氫不同之旨趣。若循普通命名法例，則前者可稱為質量2之氫同位元素(Hydrogen isotope of mass 2)，後者可稱為質量1之氫同位元素。如略稱重氫(Heavy hydrogen)及輕氫(Light hydrogen)亦無不可。但若將此種命名法施諸化合物，則不免發生問題，例如 H^1H^2O 或 $NH^1H^1H^2$ 等，同一分子中含有兩種同位元素之化合物，究應如何命名，實屬相當困難。茲請就重氫發見者尤雷，勃雷克奈穆費等三氏對於此點之意見略述之⁽¹⁾⁽²⁾。就命名法着想，則有下列二途可循。

(1) 對於質量1之 H^1 ，沿用習慣上氫(Hydrogen)之舊名，對於新發見質量2之 H^2 ，則予以新名。

(2) 以氫(Hydrogen)名常氫，即 H^1 與 H^2 之混合物，對於同位元素之 H^1 及 H^2 ，則各別另訂新名。

尤雷氏等認為後一種命名方法較便。乃據希臘語 protos (第一之意)之義而名 H^1 為氫(Protium)，同樣，由deuteros (第二之意)之義而名 H^2 為氘(Deuterium)。若有預料質量為3之同位元素 H^3 發見，則可援上例而名為氚(Tritium)。此等同位元素之混合物，可名為氫(Hydrogen)。又符號則沿用舊有同位元素之符號法，書為 H^1 ， H^2 等，其僅作H者，有表示混合物常氫之意義。據此種名稱為基礎，其他悉仿舊有

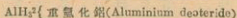
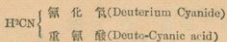
氫之命名法,茲例示如次:

| 氫 | 氕 | 氘 |
|--------------------------|--------------------------|----------------------------|
| (Hydrogen) | (Protium) | (Deuterium) |
| 氫化物 (Hydride) | 氕化物 (Protide) | 氘化物 (Deuteride) |
| 氫氧基 (Hydroxyl) | 氕氧基 (Protoxyl) | 氘氧基 (Deuteroxyl) |
| 水化物 (Hydrate) | 氕水化物 (Protate) | 氘水化物 (Deuterate) |
| 氫化合物 (Hydro-Compound) | 氕化合物 (Proto-Compound) | 氘化合物 (Deutero-Compound) |

以下準此。最後一項英文 Deutero-Compound 或簡稱 Deuto Compound, 並無二致。又據此命名原則, 則對於含有 H^2 之化合物, 得命名如次。

組成

| | | |
|--------------|---|--------------------------|
| H^2H^2O | { | 氧化氘 (Deuterium Oxide) |
| | { | 重水 (Deuto-Water) |
| H^1H^1O | { | 氧化氕 (Protium Oxide) |
| | { | 輕水 (Proto-Water) |
| H^1H^2O | { | 半重水 (Monodento-Water) |
| $NH^1H^1H^2$ | { | 一氘氨 (Monodento-ammonia) |
| $NH^2H^2H^2$ | { | 二氘氨 (Didento-ammonia) |
| $NH^2H^2H^2$ | { | 三氘氨 (Tridento-ammonia) |
| | { | 重氨 (Deuto-ammonia) |
| H^2Cl | { | 氯化氘 (Deuterium Chloride) |
| | { | 重氯酸 (Deuto-Chloric acid) |



依此類推，則種種複雜之化合物，不難據此命名矣。

最後，吾人應討論第28節所述重氫之核，蓋在原子核之人工純度上已屢用之，故在便利上有特別命名之必要，據上述命名法，若名重氫核為氫核(Deton)，則輕氫核當然可名氫核(Proton)，蓋後者之稱，由來已久矣。

§47. 重氫命名法之提議 前節所述，係就發見者尤雷氏等之命名法而兼採路易士等之意見者。但除發見者而外，尚有若干命名法及記號法，隨建議者而各異其說⁽⁶⁾⁽⁷⁾⁽¹²⁾。但其議論雖多，而全體之意見則尚混亂未相一致，為避免一一列舉之煩，茲姑就其中一二有力者說明之。

刺得福氏以名Diplogen名 H^2 ，以符號D表示之，對於重氫核則稱之為Diplon⁽⁸⁾⁽¹³⁾。此種命名法在英國尤以劍橋大學刺氏一系之人物支持最力。如與氫(Hydrogen)氧(Oxygen)作比較時，則Diplgoen一字，大有複素(to generate double)之意，此點頗為奇妙也⁽³⁾⁽⁶⁾。刺得福氏本身稱“輕氫”為“氫”，若依其命名法而欲與 H^2 有所區別，則 H^1 應名Haplogen，輕氫核應名Haplon矣⁽³⁾⁽¹⁰⁾。

鮑登(Boughton)氏以p氫(Hydrogen p)，d氫(Hydrogen d)

代氫及氘而名 H^1 及 H^2 ，並創 Hp, Hd 之符號。據此方法，則化合物如 H^1H^2 , $NH^1H^2_2$ 等可書作 HpHd, NHpHd₂ 等，且應稱之爲 pd 氫 (Hydrogen pd)，及 pd₂ 氫 (Ammonia pd₂) 矣。



第十章 参考文献

1. H. C. Urey, G. M. Murphy and F. G. Brickwedde, *Journ. Chem. Phys.*, **1** (1933), 512.
2. F. C. Whitmore, *Science*, **78** (1933), 603.
3. H. C. Urey, F. G. Brickwedde and G. M. Murphy, *Nature* **133** (1934), 173; *Science*, **78** (1933), 602.
4. R. W. Wood, *Science*, **78** (1933), 683.
5. H. E. Armstrong, *Nature*, **133** (1934), 173.
6. W. P. Harkins, *Science*, **79** (1934), 138.
7. R. S. Mulliken, *Science*, **79** (1934), 228.
8. L. Rutherford, *Nature*, **132** (1933), 955.
9. N. V. Sidgwick, *Nature*, **133** (1934), 256.
10. E. D. Hughes, C. K. Ingold and G. L. Wilson, *Journ. Chem. Soc.*, 1934, 493.
11. W. A. Bonghton, *Science*, **79** (1934), 169.
12. R. A. Gortner, *Science*, **79** (1934), 203.

第十一章 超 重 氫

§43. 超重氫之存在 由前所述，可知質量2之重氫或氘之存在，為完全確實之事實。然氫中尚有質量更大之同位元素存在，其推論曾在第2節中所提及。此物之質量為3，尤雷氏等且預定其名稱為氚(Tritium)，亦已於前章中述及之。故其符號可用 H^3 或T表示之。本書則暫稱為超重氫。

關於超重氫之存在，理論雖屬確實，但若以其存在於常氫或氫化合物中，則其為量之極微，不問可知。又若以超重氫與重氫相提並論，則亦可認為得用同樣之方法使之濃縮。然重氫之發見者尤雷氏等，在重氫發見之時，曾就同一試料，同用光譜化學法，檢查因超重氫而來之明線有無，其結果終未發見，前亦言之矣⁽¹⁾。嗣後路易士，史貝定(Speeding)兩氏，復就已經濃縮之重水，試行同樣之搜索，終又未能發見其痕跡⁽²⁾。

勃雷克奈，戈爾特兩氏利用極銳敏之質譜儀檢查濃達91—93%重水中所含之氫，認為有超重氫之存在。氏等所用之裝置，其精確程度，可以感測十萬分之一之超重氫存在，由此推想，可知上述試料中超重氫之濃度，當在十萬分之一以下，故常氫中若有超重氫存在，其結論可謂僅在 10^5 分之一以下而已。

然拉提麥(Latimer)及楊格(Young)兩氏，依照阿立孫氏之磁光法(Magneto-optic method)以檢查含有重氫2—4%之氯化氫及溴化氫水溶液，則又有確認其中存在超重氫之報告⁽⁴⁾。此種磁光法對於同位元素之檢出極感銳敏，最初預言重氫之存在者，即由此法而來，第2節中已論及之。在另一方面，利得福氏一系，在重氫與重氫激烈衝突之際，終於發見超重氫之生成，容俟次節中述之。

超重氫之存在，既屬相當確實，勃雷克奈氏等復設計一種更銳敏之質譜儀，用以再檢查前述之試料。其結果認為在極度低壓之下，尚有質量為5之游子殘存。此事可歸因於成分為 H^2H^3 之游子而來，故終達確認超重氫存在之目的。由實驗結果之推算，則所用試料中 H^2 與 H^3 存在之比為20萬對1。更推而至於常氫中超重氫之原子率，則相當於0.0000001%以下，其量之渺乎其小，亦不問可知矣⁽⁵⁾。

在勃雷克奈氏等實驗前後，突孚(Tuve)，哈甫斯塔(Hafstad)及台爾(Dahl)三氏，亦曾確定超重氫之存在⁽⁶⁾。氏等所據之原理，為在強電場之下，使加速之氫游子射出空氣而比較其射程。緣同一電場之下，加速之 H^1 ， H^2 及 H^3 各游子所得之動能 $\frac{1}{2}mv^2$ 皆同，但因質量 m 之比為1:2:3，故其所得之初速 v ，各應與質量之平方根成反比，結果其射程亦必成 $\frac{1}{\sqrt{1}} : \frac{1}{\sqrt{2}} : \frac{1}{\sqrt{3}}$ 之比也。例如在約百十萬伏特之下， H^1 加速時之射程約為32毫米，則 H^2 將止於23毫米之點，若復有

H^3 之存在，則在約 18 毫米之處，當係其射程之最終點。根據此理，就 98% 之重水施行實驗，結果終於認出超出氫 H^3 之存在。

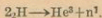
如上所述，常水中之有超重氫存在可以無疑，然其含量較之預料者極小，故其濃縮將更感困難矣。

§ 49. 超重氫之生成 超重氫之存於自然氫中也，當其尚未獲得確證之際，刺得福氏之一派，曾報告一頗具興味之實驗⁽⁷⁾⁽⁸⁾。

入 NH_4Cl , $(NH_4)_2SO_4$ 及 H_3PO_4 等化合物於重水中時，則因氫原子之互換反應，而此等化合物中 H^1 之大部分被 H^2 所取代，吾人前已述之。刺氏等據此方法合成含有多量重氫之上開化合物，先用氫游子即氫核打擊之而加以觀察，則在此種情形之下，用普通輕氫化合物時並無多大差異可見。但若以重氫游子即氫核同樣打擊重氫化合物時，則有多量大速度之氫核，自此等化合物射出。同時在其完全反對之方向，見有同具正電荷 1 之粒子放出。且後者之射程較諸氫核遙短。此外則尚有較少於此等粒子之少數中子，亦在同時放出。

欲說明以上之結果，則不得不揣想如次。設重氫化合物中之 H^2 與射入化合物之 H^2 相衝突，則兩原子先行結合，當然暫時的成爲 He 原子。但此 He 原子又因衝突而包含多量之能，顯然極不安定，終非於瞬息間即行分解不可。就此種

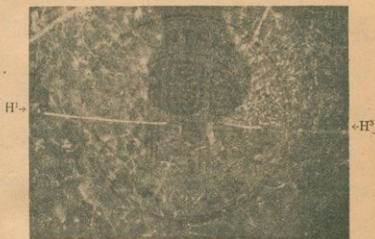
分解反應論，要不外下列二種：



第一反應中，除氫核 H^1 外尚有超重氫 H^3 生成。而原子之游子俱有正電荷 1，質量之比為 1:3，故前述與氫核作反對方向射出且其射程較短者，捨超重氫之游子莫屬。又第二反應中有中子 n^1 之發生，故可認為其發生較難於第一反應。此實驗之結果，又由提 (Dee) 氏等加以確認⁽⁹⁾。附圖左方射出較長之一線示 H^1 之游子，其反對方向射出右方之較短一線，則示合成超重氫游子之射跡。

上述實驗，雖示超重氫之可由人工合成，但若用為製法，則去實用程度尚遠。然超重氫之製造，尚有由哈威爾 (Harnwell) 氏等設計之頗有希望之方法在也。其法之大要如次：於重氫 H^2 之氣體中，在低壓下施行高壓放電，由是而得多量之 H^2 游子。復令通穿透陽極之細孔，引出所謂陽極射線 (Canal ray) 而使射入另加高壓之重氫氣體中。此際由 H^2 與 H^2 游子之衝突，即可因前述之理由而生超重氫 H^3 。其實驗之結果尚屬相當圓滿，以質譜儀檢之，最初為 $\text{H}^3:\text{H}^2=2:200,000$ 者，由此陽極射線之裝置，約作用 1 小時以後，則可增加為 $\text{H}^3:\text{H}^2=1:5000$ 。

由是以觀，超重氫之自然存在量，雖不免微乎其微之憾，但就人工的合成方面着想，則將來未嘗無厚望也。



第 四 圖

超重氫由重氫之相互衝突而生

第十一章 參考文獻

1. H. C. Urey, F. G. Brickwedde and G. M. Murphy, *Bull. Amer. Phys. Soc.*, **6** (1931), 17; *Phys. Rev.*, **39** (1932), 164; *ibid.*, 864; *ibid.*, 864; *ibid.*, **40** (1932), 1.
2. G. N. Lewis and F. H. Spedding, *Phys. Rev.*, **43** (1933), 964.
3. W. Bleakney and A. J. Gould, *Phys. Rev.*, **45** (1934), 281.
4. W. M. Latimer and H. A. Young, *Phys. Rev.*, **44** (1933), 690.
5. W. W. Lozier, P. T. Smith and W. Blakney, *Phys. Rev.*, **45** (1934), 655.
6. M. A. Tuve, L. R. Hafstad and O. Dahl, *Phys. Rev.*, **45** (1934), 840.
7. M. L. Oliphant, P. Harteck and Rutherford, *Nature*, **133** (1934), 413; *Proc. Roy. Soc. (London)*, **144** (1934), 692.
8. L. Rutherford, *Nature*, **133** (1934), 481.
9. P. I. Dee, *Nature*, **133** (1934), 564.
10. G. P. Harnwell, H. D. S. N. Van Voorhis and J. B. H. Kuper, *Phys. Rev.*, **45** (1934), 655; *ibid.*, 769.

第十二章 結 論

§ 50. 重氫發見之意義 重氫之發見，非僅與同位元素之化學有關，實則對於整個的科學，亦有重大之意義，此乃閱讀本書即可感知之事實，無待喋喋之必要。蓋氫為與吾人最有密切關係之元素，乃竟有新同位元素之發見，且其性質較諸常氫又復相當殊異，是誠不能不令人特加注意者。在生體所必需之物質而吾人向所認為單一物質之水中，謂有重水之混入，此事實出諸意想之外，且其所呈生理之性質又甚顯著，烏得不令人驚嘆造物之玄妙也哉。嗣後種種重氫化合物之合成，必影響以及吾人之實際生活，自屬不難預料。然則研究重氫所最需要之原料重水如何可以最廉之代價而得最多量之製出，研究此最重要之問題，實為化學家目前之急務。

§ 51. 重氫製造之工業化 試觀純粹化學發展之歷史，大抵一物之發見，其最初所得，僅純屬理論上之旨趣，然不出一二十年，其有益之實用價值，終必有發見之一日，此實一無足驚異事也。稀有氣體之發見，在前一世紀之末，但氙燈之夜景，今已點綴各處，且氫亦愈趨實用，此蓋最確當之明證也。1919年阿斯東氏發見同位元素，彼時之認為僅具理論的意義，自屬當然，但未出十年而有今日之重氫發見。

關於重氫之研究，其居於最先導地位者，當屬發見者之美

國學術界固無待贅言。但其他歐洲諸國，對於重氫之努力研究亦正方興未艾，若謂應接不暇，亦非過言。是故重氫之實用性漸趨明確時，則其製造終必隨之而達實用化也。

美國加州有加州同位元素公司(California Isotope Company)之設立，即以製造重水及重氫化合物為目的，其製造品且輸入東西洋各國，前已言之矣⁽¹⁾。此外如英國最著名之化學製造公司 I. C. I. (Imperial Chemical Industries Ltd.) 亦以製造重水為目的而在比林漢(Billingham)設立工廠⁽²⁾。又如那威世界著名之製氫公司 Norsk Hydro-Elektrisk Kvælstofaktieselskab, Oslo 亦在其列干(Rjukan)之工廠設法利用低廉之電力，以完成其日產重氫數十升之計劃焉⁽³⁾。

抑尤有進者，重氫在水或常氫中之含量，就原子率言，不過 0.02%，其量雖不免較少，然其原料實取之無窮。故其低廉之生產，當視其抽出之如何而定。試就一望而知其為最不經濟之電解法而論，若抽出能率可達 100%，則一克純重水之製造亦不過需用電力 50 仟瓦小時而已。況較此電解法更有效之抽出法之發明，又未必全然無望。由是觀之，重水之生產費愈低，則其實用價值愈增而無疑，然則最有興味之製造化學，必於最近之將來，向另一新境擴展，亦不待言矣。

再就重水及重氫之應用方面而言，則最有發展希望且最有興味之有關各科，當以有機化學，生理學及醫化學為最，讀

本書者，想與著者有同感焉。

§ 52. 關於重水及重氫之文獻 本書各章之後，列舉各該部門有關之文獻，然猶有並非此種專門研究之報告，而亦載有此項論文者甚多。爲便於參考起見，著者謹就所知，開附卷尾，聊供讀者之一助云爾⁽⁴⁻²²⁾。



第十二章 參考文獻

1. The manufacture of deuterium and its Compounds. W. A. Webb Ind. Eng. Chem., News Ed. **12** (1934), 63.
2. Commercial production of heavy water. Nature, **133** (1934), 604.
3. Production of large quantities of heavy water. L. Tronstad, Nature, **133** (1934), 872.
4. Recent advances in Science: Physical Chemistry. O. H. Wansbrough Jones, Science Progress, **28** (1933), 107-15.
5. Theoretical and practical studies of atomic and molecular forms of the hydrogen isotopes. H. S. Taylor and H. Eyring, Proc. Am. Phil. Soc. **72** (1933), 255-64.
6. Hydrogen isotope of mass 2. F. A. Aston, Science Progress, **28** (1933), 203-5.
8. Heavy Water. K. F. Bonhoeffer, Angew. Chem., **46** (1933), 776-9.
8. Separation and properties of the isotopes of hydrogen. H. C. Urey, Science **78** (1933), 566-71.
9. Heavy hydrogen, a significant discovery. E. B. Ludlam, Pharm. J. **131** (1933), 741-2; Chemist and Druggist **119** (1933), 764-5.
10. Heavy hydrogen. L. Rutherford, Nature **132**. (1933), 955-6.
11. Deuterium. Ind. Eng. Chem., News Ed., **12** (1934), 11-12.
12. Isotopy of hydrogen. Heavy Water, E. Bamann, Süddeut Apoth.-Ztg. **74** (1934), 115-6.
13. Research on heavy hydrogen at Princeton. H. S. Taylor, Science, **79** (1934), 303-5.
14. Heavy hydrogen. C. Groeneveld, Chem. Weekblad, **31** (1934) 45-60, 118-124.
15. Discussion on heavy hydrogen., Proc. Roy. Soc., (London), A.

- 122 (1934), 1-28.
16. Heavy hydrogen and heavy water. *Nature*, **132** (1933), 536-8, 385; *ibid.*, **133** (1934), 197-8.
 17. Heavy Water. *Nature*, **133** (1934), 537.
 18. Boilogy of heavy water. *Nature*, **133** (1939), 620.
 19. Isotopes of hydrogen and their separation. *S. Velt, Rev. Sci.*, **72** (1934), 174.
 20. 重い水素と重い水, 芝彦一, 科学 **4** (1934), 20.
 21. 重い水, 大幸甫, 電気化学 **2** (1934), 1.
 22. 重い水素, 外山修, 物理化学の進歩 **8** (1934), 紹介 1.



英漢名詞對照表

| A | | | | |
|---------------------------|-------------|---------------------|----------|----------|
| α -particle | α 粒子 | Bac'eri | 微生物 | |
| Acetic acid Acotate | 乙酸, 醋酸 | Balmer series | 巴爾麥系 | |
| Acetone | 丙酮 | Bainbridge | 彭蒲里奇 | |
| Acetylene | 乙炔 | Band spectrum | 帶狀光譜 | |
| Acid, Acidic | 酸, 酸性 | Barnes | 巴奈司 | |
| Active carbon | 活性炭 | Farrier, Energy | 能量之峯 | |
| Accumulator | 蓄電池 | Base, Basic | 鹼, 鹼性 | |
| Adsorption | 吸附 | Battery | 電池 | |
| Alcohol, Alcoholic | 酒精 | Benzene | 苯 | |
| Alkali | 鹼 | Benzoic acid | 安息香酸 | |
| Allison | 阿立孫 | Beryllium | 鈹 | |
| Alloy | 合金, 齊 | Biology, Biological | 生物學, 生物的 | |
| Aluminium | 鋁 | Birge | 白奇 | |
| Amalgam | 汞齊 | B'ea'kne, | 勃雷克奈 | |
| Ammonia | 氨 | Blood | 血液 | |
| Ammonium | 銨 | Boiling | 沸騰 | |
| Animal | 動物 | Borhoeffer | 龐霍夫 | |
| Anticipation | 豫料 | Borax | 硼砂 | |
| Apparatus | 裝置 | Boron | 硼 | |
| Arrangement | 裝置 | Bouyancy balance | 浮力秤 | |
| Artificial | 人工的 | Foughton | 鮑登 | |
| Artificial disintegration | 人工蛻變 | Bradly | 勃拉特雷 | |
| Aston | 阿斯東 | | | C |
| Atom, Atomic | 原子, 原子的 | Calcium | 鈣 | |
| | | Canal ray | 陽極射線 | |
| | | Cane sugar | 蔗糖 | |
| | | Carbide | 碳化物 | |
| B | | | | |
| Backmann | 倍克曼 | | | |

| | | | |
|-------------------------|---------|---------------------|---------|
| Carbon | 碳 | Deuterium | 氘 |
| Catalyser, Catalysis | 催化劑 | Deuteron | 氘核 |
| Caustic | 苛性 | Deuteroyl | 氘氧基 |
| Cell | 電池 | Deuton | 重氘核, 氘核 |
| Chain reaction | 鏈狀反應 | Dielectric constant | 介質常數 |
| Chemistry, Chemical | 化學, 化學的 | Difference | 差異 |
| Chloride | 氯化物 | Diffraction grating | 透射光柵 |
| Chlorine | 氯 | Diffusion | 擴散 |
| Chromim | 鉻 | Diplogen | 重氘 |
| Coal | 煤 | Diplon | 重氘核 |
| Cobalt | 鈷 | Dipole moment | 偶極子矩 |
| Compound | 化合物 | Discharge | 放電 |
| Concentration | 濃度, 濃縮 | Discovery | 發見 |
| Constant | 常數 | Dissociation | 解離 |
| Contineous | 連續 | Distillation | 蒸餾 |
| Crist | 克力斯脫 | Doody | 皮質 |
| Critical | 臨界 | Doublet | 偶線 |
| Crystal, Crystallizatin | 晶體, 結晶 | | |

D

| | |
|----------------|------|
| Dahl | 合爾 |
| Davis | 合維斯 |
| Dead Sea | 死海 |
| Decomposition | 分解 |
| Deposit | 沈積 |
| Density | 密度 |
| Detection | 檢出 |
| Determination | 測定 |
| Detonation | 爆發 |
| Detonating gas | 爆鳴器 |
| Deuterate | 氘水化物 |
| Deuteride | 氘化物 |

E

| | |
|--------------------------------|-------|
| Effect | 效應 |
| Efficiency | 效率 |
| Eichelberger | 愛希貝干 |
| Electrode | 電極 |
| Electro-magnet | 電磁鐵 |
| Electrolysis | 電解 |
| Electrolyte | 電解質 |
| Electrolatic solution pressure | 電溶液壓力 |
| Electron | 負電子 |
| Energy barrier | 能量之峯 |
| Energy of activation | 賦與能 |
| Eno-form | 烯醇型 |

| | | | |
|---------------------------|-------------|--------------------|------|
| Enzyme | 酵素 | Haplogen | 輕氫 |
| Equilibrium | 平衡 | Harnwell | 哈威爾 |
| Evaporation | 蒸發 | Heavy hydrogen | 重氫 |
| Excess | 過剩 | Heavy water | 重水 |
| Exchange | 互換 | Helium | 氦 |
| Explosion | 爆發 | Hertz | 赫芝 |
| F | | Hughes | 許士 |
| Farkas | 范凱斯 | Hunt | 亨德 |
| Fermentation | 發酵 | Hydration | 水化 |
| Fish | 魚 | Hydride | 氫化物 |
| Fractionation, Fractional | 分別 | Hydrochloric acid | 鹽酸 |
| Franck | 富蘭生 | Hydrocyanic acid | 氰酸 |
| Free | 遊離, 自由 | Hydrogen | 氫 |
| Fresh water organism | 淡水動物 | Hydroxide | 氫氧化物 |
| Frog | 蛙 | Hydroxyl | 氫氧基 |
| Frost | 弗洛司脫 | I | |
| Fruit | 果實 | Illuminating power | 照光本領 |
| Fuchsian | 洋紅 | Industry | 工業 |
| Fungus | 菌類 | Infrared ray | 紅外線 |
| Fusion | 熔解 | Ingold | 殷嘉爾 |
| G | | Inorganic | 無機的 |
| γ -ray | γ 射線 | Interferometer | 干涉儀 |
| Gas, Gaseous | 氣體, 氣態 | Inversion | 轉化 |
| Gilfillan | 岐菲倫 | Iodide | 碘化物 |
| Glucose | 葡萄糖 | Ion | 游子 |
| Gold fish | 金魚 | Iron | 鐵 |
| Gould | 戈爾特 | Isotope, Itopic | 同位元素 |
| Grease | 油脂 | J | |
| H | | Johnston | 莊士敦 |
| Haantjes | 抗佛斯 | K | |
| Hafstad | 哈甫斯塔 | Kallman | 卡爾曼 |

| | | | |
|----------------------|---------|-------------------------|--------|
| Kerosom | 稽遜 | Menzel | 門齊爾 |
| Kendall | 肯道爾 | Mercury | 水銀, 汞 |
| Kerosene | 石油 | Metal, Metallic | 金屬 |
| Keto-form | 酮型 | Methane | 甲烷 |
| L | | | |
| La Mer | 拉梅亞 | Milk | 牛乳 |
| Langer | 冷格 | Mixture | 混合物 |
| Latimer | 拉提麥 | Mobility | 遷移率 |
| Lawrence | 勞倫斯 | Molecule, Molecular | 分子 |
| Lazarev | 拉薩李夫 | Mosely | 摩色勒 |
| Lead | 鉛 | Mould | 模 |
| Lewis | 路易士 | Mouse | 鼠 |
| Lecking | 鑿道效果 | Murphy | 穆費 |
| Light water | 輕水 | Mutarotation | 變旋 |
| Lithium | 鋰 | Mycellium | 絲菌類 |
| Liquid | 液體, 液態 | N | |
| Lut.n | 勒丁 | Nature, Natural, Native | 自然, 天然 |
| Lyman series | 萊曼系 | Neutron | 中子 |
| M | | | |
| Macdonald | 麥唐納 | Nitride | 氮化物 |
| Magnesium | 鎂 | Nomenclature | 命名法 |
| Magnetic moment | 磁矩 | Nucleus | 核 |
| Manganese | 錳 | O | |
| Magneto-optic Method | 磁光法 | Occurrence | 產出, 生成 |
| Manufacture | 製造 | Organic | 有機的 |
| Mass spectrograph | 質譜儀 | Organism | 有機體 |
| Materials | 原料 | Ortho-hydrogen | 鄰位氫 |
| Measurement | 量度 | Ostwald | 奧斯瓦特 |
| Mechanism | 機構 | Over-voltage | 過電壓 |
| Medicine, Medical | 醫學, 醫學的 | Oxidation | 氧化 |
| Melting | 熔解 | Oxide | 氧化物 |
| | | Oxygen | 氧 |
| | | P | |

| | | | |
|-------------------|----------|------------------------|--------|
| Packing effect | 緊束效應 | Renge | 射程 |
| Parasitism | 寄生 | Rank | 郎克 |
| Para-hydrogen | 對位氫 | Raw material | 原料 |
| Percentage loss | 百分損失 | Reaction | 反應 |
| Periodic system | 週期系 | Recovery | 收回 |
| Permeability | 透過率 | Reduced pressure | 減壓 |
| Petroleum | 石油 | Refractive index | 折射率 |
| Phosgen | 光氣 | Refractometer | 折射計 |
| Phosphoric acid | 磷酸 | Rittenberg | 李登堡 |
| Physics, Physical | 物理學, 物理的 | Rutherford | 刺得福 |
| Plan | 裝置 | Rydberg constant | 黎德堡常數 |
| Plant | 植物 | | |
| Platinum black | 鉑黑 | | |
| Poison, Poisonous | 毒, 有毒 | Salt | 鹽, 鹽類 |
| Polanyi | 普蘭尼 | Salt Lake | 鹽湖 |
| Porcelain tube | 磁筒 | Schutz | 芝旭 |
| Potassium | 鉀 | Sea water | 海水 |
| Preparation | 製法 | Seed | 種子 |
| Projectile | 技擲體 | Separation | 分離 |
| Propane | 丙烷 | Selwood | 斐爾胡 |
| Property | 性質 | Separation coefficient | 分離係數 |
| Protate | 氫水化物 | Slimé mould | 黏菌類 |
| Protide | 氫化物 | Smith's | 史密斯 |
| Proto | 輕- | Sodium | 鈉 |
| Proton | 氫核 | Solar | 太陽 |
| Protoxyl | 氫氧基 | Solid | 固體, 固態 |
| Pycnometer | 比重瓶 | Solubility | 溶解度 |
| | | Specific gravity | 比重 |
| | | Spectrum | 光譜 |
| | | Speeding | 史貝定 |
| Rain water | 雨水 | Spin | 旋轉 |
| Raman band | 刺曼光帶 | Stark effect | 斯塔克效應 |
| Raman effect | 刺曼效應 | | |

| | | | |
|--------------------------|---------|--------------------------|------|
| Starting materials | 原料 | Unsöld | 翁沙特 |
| Stationary state | 定態 | Urey | 尤雷 |
| Still | 分餾器 | Urine | 尿 |
| Structure | 結構 | | V |
| Sublimation | 昇華 | Vapour | 氣 |
| Sucrose | 蔗糖 | Van Vijk | 范偉克 |
| Sugar | 糖 | Volmer | 馮爾曼 |
| Sulphur dioxide | 二氧化硫 | | W |
| Sulphuric acid, Sulphate | | Water | 水 |
| | 硫酸, 硫酸鹽 | Water of crystallization | 結晶水 |
| Surface | 表面 | Water interferometer | 水干涉儀 |
| Susceptibility, Magnetic | 磁化係數 | Webb | 魏白 |
| Symbol | 符號 | Willow tree | 柳 |
| | T | Wilson | 威爾遜 |
| Taylor | 泰洛 | Worm | 蟲 |
| Thermal | 熱的 | Wood | 伍德 |
| Thermal conductivity | 導熱係數 | | Y |
| Tobacco | 煙草 | Young | |
| Triple point | 三相點 | | Z |
| Tritium | 氚, 超重氫 | Zeiss | |
| Tunnelling | 隧道效果 | Zero point energy | 零度能量 |
| Tube | 管子 | Zinc | |
| | U | Zinc copper couple | 鋅銅偶 |
| Ultraviolet ray | 紫外線 | Zymase | |

民國 21 年 12 月 1 日
 教育部 補助 購買



176

國家圖書館



002577353

111

三
十