

重水的密度*

張青蓮

(清華大學化學系)

1933年 Lewis 和 Macdonald^[1] 首先測定重水在 5° 與 40°C 間的熱膨脹。他們只用 0.3 毫升重水(自稱 99.99% D₂O), 測得的數據是比較粗約的。例如他們認為重水在 25°C 的比重 d_{25}^{25} 是 1.1056, 次年 Taylor 和 Selwood^[2] 測得 $d_{25}^{25} = 1.1079$, 相差的程度約合 2% D₂O。 那年 Lewis^[3] 又將 d_{25}^{25} 值提高到 1.1065, 相差還是遠。 1935年 Taylor 等^[4] 再度發表他們的結果 $d_{25}^{25} = 1.10790 \pm 0.00005$ 。

重水密度的研究有兩個方向, 第一是在 25°C 的比重, 即 d_{25}^{25} 值; 第二是在各種溫度的密度。 前一問題經過挪威 Tronstad 等^[5,6,7] 在 1935—1939 年間的研究, 得到了解決。 關於後一問題, 即在正常壓力的情形下, 液態重水在整個溫度區域: 自凝固點 3.80°C 至沸點 101.40°C 之間的密度, 經過我們 1941 年在昆明^[8] 和 1948 年在北京^[9] 兩次實驗之後, 也已經解決了。 這篇報告, 主要是說明我們所獲得的結果。

今先略述 Tronstad 等的工作。 他們曾測定重水在 25°C 的比重。 這裏所稱的重水, 指水中的氫同位素完全是 D (他們所得 D 濃度達 99.999%), 而氧同位素是天然的組合。 比重是和普通水相對而言的, 普通水所含氫和氧的同位素都屬天然的比率。 天然水中的氫含 0.018% D, 其氧含 0.20% O¹⁸, 0.04% O¹⁷。 他們首先報告的數值^[5] 是 $d_{25}^{25} = 1.1074$, 其次^[6] 提高到 1.10750 ± 0.00001 , 最後決定^[7] 為 1.10764 ± 0.00001 。 從上述 d_{25}^{25} 值的屢次更動, 以及更動程度之大, 足見這種實驗工作是有相當困難的。

其次, Johnston^[10] 於 1939 年測定重水在 27°C 的比重, 即 d_{27}^{27} 值等於 1.10768。 他先引用了 Lewis 的重水膨脹數據, 推算 d_{25}^{25} 值為 1.10763 ± 0.00005 , 並說和

* 1951年2月28日收到

Tronstad 值相合。後他用 Tronstad 準確得多的膨脹係數，合算為 $d_{4}^{25}=1.10755$ ，那麼和 Tronstad 值相差在實驗誤差之外了。同時，Swift^[11] 根據 Tronstad 的 25°C 比重值，測定重水在 5°C 的密度 $d_{4}^{5}=1.10555 \pm 0.00002$ 。他祇測定了在 5°C 的密度，而 Tronstad 等所測的溫度區域是從 10°C 到 27°C。總之，當 1939 年間，比較準確的重水密度值，只有這兩項工作。這裏所說比較準確的意思，是指密度值在小數第五位祇差少數個單位。其他如 Bridgman^[12] 也曾測過重水在一氣壓的密度，包括較高溫度有 50°C，60°C 和 80°C，誤差在小數第四位，準確度算是差的；他的研究重點是在高壓的數據。

以下討論重水在較大溫度區域內的膨脹情形。1935 年，Farkas^[13] 曾經分析了 Lewis 等所作 5°—40°C 間的膨脹數據，得出結論：認為重水和普通水的密度差值在 25°C 具有一個最高限。這個結論，在 1939 年被 Tronstad 等的準確測量所否定了；後者認為在 30°C 以下，不會有這種密度差最高限存在。我們考查了 Tronstad 在 10°—27°C 間所測重水和普通水的密度差值，雖然沒有最高限的存在，但是設令溫度再行升高，確有通過一個最高限的趨勢，並估計會在 40°C 左右出現。

於是我們就在 1941 年作了實驗，測定重水在 4° 與 50°C 間的密度，結果證實 40°C 有一個密度差最高限存在着^[8]。同時我們又製訂了一張重水在 3.8°—50°C 的密度表。我們所作的密度測量，是應用一具特製的透明的石英玻璃密度瓶，其容積約 16 毫升，焊上的毛細管的內徑是 0.5 毫米，管頂並有磨口的蓋子。次年，Wirtz^[14] 發表他所作 20°—50°C 間的結果，他的數值比我們的低些，在小數第五位約低少數個單位。那時他正是德國鈾堆設計人之一，用重水來作中子減速劑^[15]。對於發熱的鈾堆的構造，減速劑重水的熱膨脹數據是需用的。

我們在 1948 年嘗試於解決液態重水在正常壓力下於整個溫度區域的膨脹情形之問題^[9]。我們測定了重水自 25°—100°C 間的密度。技術上有三點比 Wirtz 是進步的：(1) 重水的測量是在一個密閉的裝置內進行的；(2) 恆溫浴在 100°C 時的漲落僅達 0.01°；(3) 同時並作普通水密度的測量，結果和公認的數據相符合，就是在 ± 0.00003 克/毫升之內。我們估計所測數值的誤差是 ± 0.00005 克/毫升。我們並沒有測重水在 25°C 以下的密度，因為 Tronstad 等所得 10°—27°C 間的數值具有準確度 0.00001，又 Swift 所得 5°C 的數值具有準確度 0.00002。引用他們這些 25°C 以下的測值，我們成功地製訂一張重水在凝固點和沸點之間整個溫度區域的密度表，即表 1。

表1. 重水密度表

溫度 °C	d_{H_2O} g./ml.	d_{D_2O} g./ml.	$d_{D_2O}-d_{H_2O}$ g./ml.	$\frac{d_{D_2O}}{d_{H_2O}}$
3.8	1.00000	1.10538	0.10538	1.10538
5	0.99999	10555	556	556
10	9973	10595	622	625
11.2	9961	10596	635	639
15	9913	10583	670	678
20	9823	10530	707	726
25	9707	10440	733	764
30	9568	10319	751	798
35	9406	10169	763	827
40	9225	09992	767	851
45	9024	9790	766	871
50	8807	9565	758	888
55	8573	9319	746	902
60	8324	9054	730	913
65	8059	8771	712	924
70	7781	8471	690	933
75	7489	8154	665	940
80	7183	7821	638	946
85	6865	7472	607	950
90	6534	7109	575	954
95	6192	6732	540	957
100	5838	6342	504	960
101.4	5736	6229	493	960

此表的第一直行表示溫度；除重水的凝固點、沸點和最高密度的溫度外，每隔五度記載着普通水和重水的密度值，見第二、第三兩直行。第四直行表示重水和普通水的密度差，其最高限存在於40°C，差值是0.10767克/毫升。第五直行表示重水和普通水的密度比率，由3.8°C的1.10538上升到101.4°C的1.10960。因為重水和輕水（輕水係指水中的氫完全是輕氫，氧同位素還是天然組合）在370°C的密度比率等於^{1[16]}，所以在沸點和370°C之間必然有一個密度比率的最高限出現。從密度比率隨溫度自凝固點遞升到沸點時的增高率逐漸減小的程度，可以推斷這密度比率的最高限所存在的溫度，不會比沸點高出很多。

表2列舉重水的體積度（第三直行）和克分子體積（第五直行）。體積度是密度的倒數，乘了分子量20.028後，即得克分子體積。如同表1，普通水的數據也並列着，以便比較。

表2. 重水的體積度和克分子體積

溫度 °C	體積度 ml./g.		克分子體積 ml./mol		克分子體積比率 V_{D_2O}/V_{H_2O}
	S_{H_2O}	S_{D_2O}	V_{H_2O}	V_{D_2O}	
3.8	1.00000	0.90467	18.016	18.119	1.0057
5	0001	0453	016	116	55
10	0027	0429	020	109	49
11.2	0039	0419	022	109	48
15	0087	0430	032	111	45
20	0177	0473	048	120	41
25	0293	0547	069	135	37
30	0434	0643	094	155	34
35	0598	0770	124	179	31
40	0782	0916	157	207	29
45	0985	1083	193	242	27
50	1207	1270	233	280	25
55	1448	1475	277	321	24
60	1705	1698	323	365	23
65	1979	1933	373	413	22
70	2270	2191	425	464	21
75	2576	2461	480	518	21
80	2889	2746	533	575	20
85	3237	3047	599	636	20
90	3590	3363	663	699	20
95	3959	3693	729	765	19
100	4343	4036	798	834	19
101.4	4453	4133	816	854	19

重水和普通水的克分子量體積比率(第六直行),由3.8°C的1.0057遞減到101.4°C的1.0019;然後將通過一個最低限,再行遞升,而在370°C達1.1117^[16]。370°C是很靠近重水的臨界溫度371.5°C了^[17,18];在臨界溫度下面附近之處,密度的上升率是特別大的。此項克分子體積比率的最低限所出現的溫度,顯然就是密度比率最高限所存在的溫度。

關於水的不正常的膨脹現象, Bernal 和 Fowler^[19]認為水中有三種結構存在:(1)鱗石英型,即冰的晶形,祇在密度最高限的溫度下才有一些,(2)似石英型,主要存在於普通溫度,(3)球體堆積,主要存在於高溫度。鱗石英較石英鬆出12%,冰較水鬆出10%。當溫度從融點上升時,由於鬆弛的鱗石英型急劇消失,而熱運動的膨脹作用不足抵消這種收縮,於是發生了密度最高限的現象。

Wirtz^[20]解釋重水的不正常的膨脹現象如下: D_2O 分子雖較 H_2O 分子為小,但 D_2O 分子的轉動較 H_2O 為慢。今設想溫度由融點上升的情形。當分子間的強烈

的氫鍵引力被熱運動所阻擾時， D_2O 分子的較慢轉動可使分子引力維持得強些，致有較多一些鬆弛的鱗石英型保存着。這足以解釋重水的較大克分子體積以及密度最高限要在融點以上7.4度之處，即在 $11.2^\circ C$ 才出現^[6,21]。這種解釋，與重水的較小偶極矩^[22]、較小的介質常數^[23]、較大的蒸發熱和較小的蒸氣壓^[24,25]等現象也相符合。

我們估計克分子體積比率 V_{D_2O}/V_{H_2O} 的最低限大約等於 1.0018，位於沸點以上不遠的溫度。可見在任何情形之下，重水較輕水為鬆，即其較慢的轉動對於分子間引力的阻擾常是較少，並且這個較少程度足以抵消並超過 D_2O 分子較小體積的影響。Wirtz 鑒於液體重水在 $50^\circ C$ — $350^\circ C$ 間，在那時尚無測值，因而懷疑到還有可能在這一溫度區域中發生重水反較輕水為密的現象。由於我們擴展了重水密度的測量到 $100^\circ C$ ，並從它的膨脹趨勢看來，可以推測他所提出的可能是不會存在的。這項推論對於液體構造的瞭解是有益的。

參 考 文 獻

- [1] Lewis, G. N., and Macdonald, R. T., 1933: Some properties of H^2H^2O . *Jour. Amer. Chem. Soc.*, **55**, 3057.
- [2] Taylor, H. S., and Selwood, P. W., 1934: Some properties of heavy water. *Jour. Amer. Chem. Soc.*, **56**, 998.
- [3] Lewis, G. N., 1934: Different kinds of water. IX Congr. intern. quim. pura applicada, **2**, 5.
- [4] Selwood, P. W., Taylor, H. S., Hipple, J. A., Jr., and Bleakney, W., 1935: Electrolytic concentration of oxygen isotopes. *Jour. Amer. Chem. Soc.*, **57**, 642.
- [5] Tronstad, L., Nordhagen, J., and Brun, J., 1935: Density of 100 per cent heavy water. *Nature*, **136**, 515.
- [6] Tronstad, L., and Brun, J., 1938: Precision determinations of the densities of deuterium oxide and water. *Trans. Farad. Soc.*, **34**, 766.
- [7] Stokland, K., Ronsess, E., and Tronstad, L., 1939: Dilation of heavy water. *Trans. Farad. Soc.*, **35**, 312.
- [8] 張青蓮, 錢人元, 1941: Maximum difference between densities of ordinary and heavy water. *Jour. Amer. Chem. Soc.*, **63**, 1709.
- [9] 張青蓮, 董覆和, 1949: (i) Density of heavy water. *Nature*, **163**, 737. (ii) The density of heavy water between 25° and $100^\circ C$. *中國物理學報* **7**, 230.
- [10] Johnston, H. L., 1939: The density of pure deuterium oxide. *Jour. Amer. Chem. Soc.*, **61**, 878.
- [11] Swift, E., Jr., 1939: The densities of D_2O-H_2O mixtures at 5° and 25° . *Jour. Amer. Chem. Soc.*, **61**, 198.
- [12] Bridgman, P. W., 1935: The pressure-volume-temperature relations of the liquid, and the

- phase diagram of heavy water. *Jour. Chem. Phys.*, **3**, 597.
- [13] Farkas, A., 1935: Orthohydrogen, parahydrogen and Heavy Hydrogen, Cambridge, p. 172.
- [14] Wirtz, K., 1942: (i) Spezifisches Gewicht von D_2O bei verschiedenen Temperaturen. *Naturwiss.*, **30**, 330. (ii) Bestimmung des spezifischen Gewichts und der Konzentration von schwerem Wasser. *Physik. Z.*, **43**, 465.
- [15] Heisenberg, W., 1947: Research in Germany on the technical application of atomic energy; Cf. Snell, A. H., Goodman, C. D., Abelson, P. H., Scalettar, R., Brauch, G. M., Slawson, I. E., and Stanley, W. E., 1947: Criticality studies on the enriched-uranium heavy-water chain-reacting system. *Phys. Rev.*, **72**, 169.
- [16] Riesenfeld, E. H., 張青蓮, 1935a: Die kritischen Daten von leichtem und schwerem Wasser und ihr Dichte-Temperatur-Diagramm. *Z. physik. Chem., B*, **30**, 61.
- [17] —————, 1935b: Die kritische Temperatur von schwerem Wasser. *Z. physik. Chem., B*, **28**, 408.
- [18] Eck, H., 1939: Untersuchungen über Wasser im gesättigten Zustande von 350° bis zur kritischen Temperatur. *Physik. Z.*, **40**, 3.
- [19] Bernal, J. D., and Fowler, R. H., 1933: Theory of water and ionic solution, with particular reference to hydrogen and hydroxyl ion. *Jour. Chem. Phys.*, **1**, 515.
- [20] Wirtz, K., 1947: Das anomale Molvolumen und andere Eigenschaften von schwerem Wasser. *Angew. Chem., A* **59**, 138.
- [21] 張青蓮, 錢人元, 1941: Temperature of density maximum of heavy water. *中國化學會會誌*, **8**, 74.
- [22] Müller, F. H., 1934: Das Dipolmoment des schweren Wassers. *Physik. Z.*, **35**, 1009.
- [23] Wyman, J., Jr., and Ingalls, E. H., 1938: The dielectric constant of deuterium oxide. *Jour. Amer. Chem. Soc.*, **60**, 1182.
- [24] Riesenfeld, E. H., 張青蓮, 1936: Dampfdruck und Verdampfungswärme von schwerem Wasser. *Z. physik. Chem., B* **33**, 120.
- [25] Miles, F. T., and Menzies, A. W. C., 1936: The vapor pressure of deuterium water from 20° to 230° . *Jour. Amer. Chem. Soc.*, **58**, 1067.