

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

М. А. ДИВИЛЬКОВСКИЙ и Д. И. МАШ

ДИСПЕРСИЯ И АБСОРБЦИЯ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ ВОЛН В ТЯЖЕЛОЙ ВОДЕ

(Представлено академиком Л. И. Мандельштамом 20 III 1940)

Изучение молекулярных свойств тяжелой воды представляет особый интерес, так как оно позволяет сравнивать структуру тяжелой и обычной воды. Строение обеих жидкостей в общем подобно, хотя и отличается в некоторых отношениях. Вода является сильно ассоциированной полярной жидкостью, время релаксации молекул которой порядка $0,6 \cdot 10^{-10}$ сек. ($t 20^\circ$). Это время должно существенно зависеть от вязкости жидкости. Вязкость же тяжелой воды в 1,25 раза больше вязкости воды ⁽¹⁾ (при $t 20^\circ$). Возникает вопрос, превосходит ли в самом деле время релаксации тяжелой воды на 25% время релаксации обычной воды или же существуют другие факторы, влияющие на него.

2. Мы недавно разработали термометрический метод измерения обеих электрических констант жидкостей (диэлектрической постоянной и проводимости) на высокой частоте ⁽²⁾, который нам позволил получать результаты с точностью в 1—2%. Метод [развитие метода М. Дивильковского и М. Филиппова ⁽³⁾] и результаты, полученные для воды и водного раствора KCl, подробно изложены в другом месте*. Мы ограничимся здесь кратким изложением его основных черт.

Изучаемая жидкость (около $0,4 \text{ см}^3$) вводится в сферический резервуар кварцевого термометра; термометр тщательно градуируется. Измерения производятся наблюдением нагревания жидкости в магнитном и электрическом полях лехеровой системы; напряженность полей измеряется непосредственно при помощи ртутного термометра, помещенного в пучности магнитного поля. Формулы, выведенные М. Дивильковским ⁽⁴⁾, позволяют вычислить из этих данных обе константы.

Наши измерения производились при двух длинах волн: $\lambda = 451 \text{ см}$ и $\lambda = 23,6 \text{ см}$. Напряженность применявшихся при 451 см полей была около 10 абс. единиц; эта напряженность, допуская точное измерение нагревания в электрическом поле, была недостаточна для измерений в магнитном поле. Поэтому мы при этой волне находили значение ϵ'' , полагая диэлектрическую постоянную тяжелой воды ⁽⁵⁾ равной 79,2 ($t 21,3^\circ$). При $23,6 \text{ см}$ напряженность полей была около 1,2 абс. единиц, что вполне достаточно для измерений как в электрическом, так и в магнитном полях.

Тяжелая вода была получена от Кальбаума (99,2 г/100 г D_2O). Ее тепло-

* Работа сдана для публикации в «Журнал технической физики».

вое расширение было измерено в термометре в интервале 8—31° и оказалось в согласии с табличными данными.

3. В табл. 1 даны результаты измерений в значениях ε' , ε'' и проводимости $\sigma = \frac{\varepsilon''}{60\lambda} \Omega^{-1} \text{ см}^{-1}$, с соответствующими средними квадратичными ошибками.

Таблица 1

D ₂ O				
λ см	t° эф	ε'	ε''	$\sigma \cdot 10^4$ $\Omega^{-1} \text{ см}^{-1}$
451	21,3°	—	4,76 ± 0,12	1,76 ± 0,04
23,6	21,2°	78,5 ± 0,8	7,15 ± 0,14	50,5 ± 1,0

Как видно, проводимость при относительно низкой частоте ($\lambda = 451$ см) очень велика; это можно объяснить только тем, что в тяжелой воде имеется электролитическое загрязнение, ибо полярная абсорбция не может быть такой большой вдали от области дисперсии, а результаты при $\lambda = 23,6$ см показывают, что дисперсия еще только намечается при этой частоте.

Для разделения двух проводимостей—полярной и ионной—мы считаем, что ионная проводимость σ_i постоянна, тогда как полярная проводимость σ_p пропорциональна в первом приближении квадрату частоты. Это следует из формулы Дебая (6), которая оправдывается в случае обычной воды:

$$\varepsilon_p'' = \frac{\lambda_s}{\lambda} \frac{\varepsilon_0 - n_0^2}{1 + \left(\frac{\lambda_s}{\lambda}\right)^2} = 60 \lambda \sigma_p.$$

Здесь λ_s есть «Sprungwelle» по Мальшу (7), ε_0 и n_0 —статическая диэлектрическая постоянная и оптический показатель преломления. Общая проводимость есть: $\sigma = \sigma_p + \sigma_i$. Расчет дает: $\lambda_s = 2,13 \pm 0,05$ см, $\sigma_i \cdot 10^4 = 1,62 \Omega^{-1} \text{ см}^{-1}$.

Табл. 2 содержит результаты, сопоставленные с данными, полученными нами ранее для обычной воды тем же методом.

Таблица 2

	λ см	t° эф	ε'	ε_p''	$\sigma_p \cdot 10^4 \Omega^{-1} \text{ см}^{-1}$
D ₂ O	451	21,3°	—	~0,38	0,14
	23,6	21,2°	78,5 ± 0,8	6,92 ± 0,14	48,9 ± 1,0
H ₂ O	453	19,1°	—	0,34 ± 0,01	0,126 ± 0,003
	23,6	19,4°	78,7 ± 0,9	5,30 ± 0,13	37,5 ± 0,9

Для обычной воды мы нашли $\lambda_s = 1,56 \pm 0,04$ см, откуда

$$\frac{\lambda_s^{D_2O}}{\lambda_s^{H_2O}} = 1,36 \pm 0,05.$$

Следовательно, порядок величины возрастания времени релаксации тяжелой воды тот же, что и увеличения вязкости (25%), однако сама величина несколько больше ожидаемой.

4. Заметим, что ионная проводимость, обусловленная растворенными

в тяжелой воде ионами, соответствует концентрации серной кислоты в 0,0004 *N*, что возможно, так как тяжелая вода изготавливается обычно для других целей, чем измерение проводимости.

Физический институт им. П. Н. Лебедева
Академия Наук СССР

Поступило
29 III 1940

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ G. Lewis a. R. Macdonald, Journ. Am. Chem. Soc., **55**, 3057 (1933).
² М. Дивильковский, ДАН, XXIV, 433 (1939). ³ М. Дивильковский
и М. Филиппов, ЖТФ, **6**, 93 (1936); Sow. Phys., **8**, 311 (1935). ⁴ М. Дивиль-
ковский, ЖТФ, **9**, 433 (1939). ⁵ G. Lewis, A. Olson a. W. Maroney,
Journ. Am. Chem. Soc., **55**, 4731 (1933). ⁶ П. Дебай, Полярные молекулы, гл. V,
§ 19 (1931). ⁷ J. Malsch, Ann. d. Phys., **19**, 707 (1934); M. Wien, Phys. ZS.,
37, 155 (1936).