

同位素化學

A. И. 布洛茨基

科學出版社

同 位 素 化 學

A. И. 布洛茨基 著
楊承宗 郭挺章等 譯

科 學 出 版 社

1956

同 位 素 化 學

翻譯者 楊 承 宗 郭 挺 章等

出版者 科 學 出 版 社

北京東皇城根甲42號

北京市書刊出版業營業許可證出字第061號

印刷者 上海中科藝文聯合印刷廠

總經售 新 華 書 店

書號：0371

1956年3月第一版

(譯) 228

1956年3月第一次印刷

(京) 0001 1,560

開本：787×1092 1/27

字數：398,000

印張：17 21/27 插頁：4

定價：(8) 3.28元

原 序

作為標記原子的同位素的應用，近年來在化學中得到了巨大的發展，而且許多實驗室現在已從事於這方面的研究。這種新的化學研究的方法在近代科學中是很重要的而且是有前途的。藉同位素的幫助，在短期間，已獲得了絕大的成績。可以有信心地預言：化學及其有關科學的進一步的成就將與標記原子使用方法的發展及其廣泛應用有密切的關係。

直到現在，標記原子的性質和應用方面所有的豐富材料仍舊處於起始工作和個別觀察的分散狀態；而且遠遠沒有包括所有的問題。在教學工作以及培養科學研究的青年專家的指導工作中，作者經常遇到這些困難。本書的目的就在於彌補專論文獻中所存在的這個缺點。這本書專供化學家使用。原子核物理問題在書中有必要時才提到；至於原子能的利用問題則完全不作討論。標記原子在生理學上的廣泛應用，同樣超出本書範圍之外，所以，在書中僅作一般性的敘述。

本書應該作為一本概論，而不應該當作一本參考手冊。所以在與標記原子及其在化學上的應用有關的幾千個問題中，只選擇了一些主要的、有代表性的問題。在原始資料的引證方面，本書只限於最主要的問題；有許多場合用附錄中的指數來代替引用的資料。在附錄中比較完整地羅列了原始資料。我認為詳細敘述祖國科學在發現同位性的準備上所起的作用同樣是很必要的，尤其是到目前為止這方面還沒有充分闡明過。

本書書名的選擇，對我也曾引起一些困難。書名不完全反映出它的內容。可是到現在為止，標記原子的性質、製造和分析方法，以及它在化學和物理化學的研究工作中的廣泛的應用範圍還沒有像例

如電化學、光化學、放射化學等那樣有通用的名稱。與這些名稱來類比，書名叫做同位素化學* 似乎是合理的，但我以為不能單獨地引用這個新術語。

對在工作中曾以指示和忠言幫助過我的專家們和同志們致以衷心的謝意。對所討論的範圍作有系統的敘述這還是第一次的嘗試，本書毫無疑問地存在着許多缺點，我將非常感謝指出這些缺點的讀者。

А. И. 布洛茨基 1951 年 6 月於基輔

* 本書原名為 ХИМИЯ ИЗОТОПОВ，應譯為“同位素的化學”；在這裏，作者與電化學 (электрохимия)、光化學 (фотохимия)、放射化學 (радиохимия) 類比，擬用 изотопохимия，應譯為“同位素化學”，但根據我國用語習慣，“同位素的化學”和“同位素化學”是一樣的，所以二者均譯為“同位素化學”——譯者註。

目 錄

原 序

第一章 化學元素及其同位素

I. 概論	1
化學元素觀念的發展	1
同位性的預言	6
II. 同位性	9
同位素的發現	9
人工放射性	17
新的化學元素	20
同位性的解釋	23
同位素的分類	25
III. 同位素的原子量	27
原子量標度與原子量的整數性	27
核的嬗變能	30

第二章 穩定同位素的分析

I. 質譜計分析	36
儀器說明	36
同位素分析	39
測定原子量的儀器	44
II. 水的同位素分析	46
水的同位素變種	46
密度計分析	48
折射計分析	55
全面的同位素分析	56
III. 其他方法	57

密度計法.....	58
熱導率分析.....	59
光譜分析.....	61

第三章 自然界中的同位素

I. 同位素組成的恆定性	63
II. 同位素組成的變更.....	65
III. 地球化學中的一些問題	70

第四章 穩定同位素的分離

I. 理論基礎	75
一般情況.....	75
從前試驗的失敗.....	77
分餾的原理.....	78
II. 分餾分離.....	90
分離係數.....	90
分餾柱結構的問解.....	92
同位素的分離.....	94
III. 化學方法分離	95
交換反應的應用.....	95
氮同位素的分離.....	97
硫與碳的同位素的分離.....	99
其他元素的同位素的分離.....	100
IV. 擴散分離	101
V. 熱擴散分離	105
方法的原理與分離係數.....	105
同位素的分離.....	114
液體溶液的熱擴散.....	117
在熱擴散儀器中利用化學交換的分離.....	119
VI. 電解分離	121
氫同位素的分離係數.....	121
重水的製備.....	123

其他元素的同位素的分離	125
VII. 離心分離	126
VIII. 電磁分離	128
IX. 某些其他方法	129
氫同位素的分離	129
離子遷移分離	132

第五章 人工放射性同位素

I. 性質和製法	135
同位素的選擇	135
衰變速率	140
原子核過程	142
核反應的有效截面	147
製品的製備	152
製品的濃集	161
II. 最常用的放射性同位素	167
III. 放射性的測量	188
測量方法	188
電離室	195
蓋革-彌勒計數器	197
射線照相術	205

第六章 同位素的物理化學性質

I. 重水和其他氘化合物	209
一些物理性質	209
重水溶液	218
II. 同位素的光學性質	222
光譜中的同位素位移	222
其他性質	232
III. 同位素對反應速率的影響	233
氣體反應的速率	233
溶液中酸-鹼的催化作用	239

第七章 同位素的交換反應

I. 氫同位素的交換	249
交換和鍵性質的關係	249
在有機化合物的 C—H 鍵中的交換	254
在固體催化劑上的交換	264
II. 氧同位素的交換	266
在酸的陰離子中的交換	266
在有機化合物中的交換	269
在固體催化劑上的交換	270
III. 其他元素的同位素交換	273
各種元素的交換	273
在氧化-還原系中的交換	281
在絡鹽中的交換	282
固相和溶液間的交換	284
自擴散	286
IV. 同位素交換的熱力學	290
平衡常數的計算	290
平衡常數和分離係數	299
V. 同位素交換的動力學	303

第八章 化學反應的機構

I. 有機化學反應	309
化學鍵斷開和形成的位置	310
重排作用	325
互變異構的變化	334
同分異構化反應和聚合反應	340
氫鍵	344
II. 催化作用	349
吸附作用	349
在表面上的催化作用	358

第九章 同位素在化學分析和技術上的應用

I. 用放射性指示劑的分析法	374
II. 照射分析法	377
III. 同位素稀釋法	379
IV. 在工業上的應用	382
在冶金學和金相學上的應用	382
在其他工業部門的應用	384

第十章 同位素在生物學中的應用

I. 同位素在生物學研究中的意義	385
II. 生物化學問題	388
植物的光合作用	388
發酵過程	393
脂肪酸的變化	395
氨基酸的變化	400
尿素與尿液的組成	402
III. 生理學的應用	404
物質的交換	404
體素的滲透性和循環速度	409
循環系統	412
甲狀腺	416
骨骼	418
參考文獻	420
索 引 (中俄對照)	437
索 引 (俄中對照)	452
人名索引	469

第一章 化學元素及其同位素

I. 概 論

化學元素觀念的發展

離開化學元素觀念的發生與發展的歷史，同位素發現的重要意義將是不清楚的。還在遠古時代，這個觀念就已經萌芽了，而差不多在一百多年前才發展成了現在組成物理科學基礎的嚴整體系。它的創立和三位偉大的俄國化學家的名字緊密地聯系着。羅蒙諾索夫奠定了化學元素與物質的原子分子結構的近代觀點的基礎。關於化學元素的學說是爲門捷列夫的週期律所完成的，他的週期律開始了新的化學並且預定了它的進一步的發展。布特列洛夫創立了結構化學並且預言了後來由於週期律而被發現的同位性（изотопия）。

詳細考察這個觀念的發展歷史，不包括在本書的任務之內^[1]，但對基本的發展階段應作簡要的敘述。

在很多世紀中，亞里士多德（紀元前4世紀）關於元素的觀念一直在科學中佔着統治地位。這種觀念經過了各種不同的變形與進化，但其實質仍是一樣。這個觀念是：認爲第一性的元素不是物質，而是單一的最初的物質的屬性。根據這種觀念，物體是由第一性的屬性的組合而產生的，按照亞里士多德的意見，冷與熱，乾與濕，就是這樣的屬性。它們成對地結合起來，產生了四種要素（стихия）：水（冷+濕）、土（冷+乾）、空氣（熱+濕）、火（熱+乾）。它們是被第五種要素（“第五元” эссенция квинта）——精神與生命的負荷者——結合起來的。

認爲元素就是第一性的屬性，而不是物質，這種形而上學的毫無

實驗基礎的觀點，完全符合於亞里士多德科學的精神，他的科學建立在抽象的理論基礎上並且否認實驗在建立理論和認識自然中的意義。直到1661年波義耳才提出了一個化學元素的新觀念，認為元素是最簡單的物質，它們不是由更簡單的物質所組成的，並且用任何化學方法都不能把它們分成更加簡單的組成部分。但是波義耳未能徹底地發展這些接近於近代的新觀念。他認為元素的區別不在於它們的原子的區別，而在於它們的數目的不同，它們的結合與相互作用的不同。這樣，波義耳的化學元素，就失去了最基本的標誌其特徵的特性——原子的質的區別。也應當指出，波義耳沒有完全拒絕把那些沒有重量的與非物質性的性質如熱素等列入化學元素之內。波義耳最近的繼承者沒有給他的化學元素觀點以重要的新的改變。

關於基本粒子——物質的原子——的觀念也在紀元前6世紀到5世紀由呂基拍和德模克里特提出，後又為伊壁鳩魯和路克萊茲所擬定過，而此後又或多或少地不依賴於元素觀念而被發展了。在現代，把元素的學說與原子學說分開來是不可思議的，但在很長的時間內沒有人能把它們結合起來並且發現元素的特性與組成元素的原子的特性之間不可分割的聯系，這種聯系組成了化學元素的近代觀點的基礎。

關於元素的觀念，在18世紀中葉羅蒙諾索夫首先以幾近於完美的形式提出來^[2]，羅蒙諾索夫是化學元素、原子與分子的近代唯物主義學說的創始人。

在第一批論文：大學論文（1739）與“數學化學基礎”（1741）中，羅蒙諾索夫就已指出：純質由同種的、相當於近代的分子的“基本微粒”所組成。這些微粒又是由物理方法不可分的、相當於近代原子的“元素”（элемент）後來稱為“物理的單元”（физические монады）所組成，這些元素的集合，組成相當於近代化學元素的“基元”（начало）。每一類微粒組成一種“混合體”（смешанное тело），“基元”（即原子）在“混合體”中的比例與其在微粒中的比例一樣。顯而易見，在這些原理中，不僅包含了近代關於化學元素與化合物的觀念，而且也包含了

化學計算定律的基礎。通常是把這些發現歸功於 18 世紀末與 19 世紀初以道爾頓爲首的化學家們的。

羅蒙諾索夫的第二批論文：“關於感覺不到的物體粒子的理論的實驗並通論特性的來源”和“論組成自然物體的感覺不到的物理粒子，在粒子中包含着特性的充分基礎”(1743—1744)中，這些原理得到了進一步的發展。在這些論文中，根據一系列的實驗事實與邏輯推論，羅蒙諾索夫指出：一切物體都是由極小的粒子所組成的，這些粒子“視力是感覺不到的”，但完全是物質性的，具有有限的大小、質量、慣性與其他物理體的性質。他甚至由金箔薄片的厚度算出原子大小的上限，預言了一百二十年以後洛希密特的工作。在同一論文中，他把元素定義爲：物體可用化學方法分解的極限。

我們不去講羅蒙諾索夫更晚的論文，在這些論文中這些觀點更爲深入與完備。但應當指出，對於各種不同的類似熱素與光質等沒有重量的“流體”的存在他是堅決予以否認並且加以嘲笑的（“關於冷與熱的原因的推測”，1749）而在 1789 年拉瓦錫在他的化學元素表中却還保留着這種“流體”。羅蒙諾索夫並沒有直接否認燃素是化學元素，但其實，他的導向發現物質守恆定律的關於鉛燃燒的具有歷史意義的實驗，同時也第一次令人信服地駁斥了燃素的學說。亞里士多德的非物質性的元素概念的最後殘餘，與燃素一道退出了化學。

可以看出羅蒙諾索夫的觀點與他的先輩們特別是波義耳之間存着某些繼承性。但他遠遠地超過了他們，他首先正確地肯定了原子與分子之間的區別，把原子、分子和化學元素聯繫起來，指出它們都是物質性的物理體，使化學擺脫了形而上學的“基元”，在化學中他是第一個徹底的唯物主義者。在豐富的、多方面的羅蒙諾索夫的科學遺產中，他的元素學說佔着首要的地位。

羅蒙諾索夫的觀點遠遠地超過了與他同時代的科學水平與當時在化學領域中實際知識的狀況。因此他不可能用足夠的實驗材料來證明這些觀點。他的化學元素的觀念是正確的，並且非常接近於近代的觀念。

18世紀末與19世紀初，拉瓦錫、道爾頓以及其他學者們的研究工作，給了原子學說和化學元素學說以實驗的證明。這些工作其實是羅蒙諾索夫重要觀點的進一步發展與繼續。在某幾方面，羅蒙諾索夫甚至明顯地超過了19世紀初的科學。例如，在化學中明確區分原子與分子，只是在上述羅蒙諾索夫論文作出之後一百年的事。

在化學元素的學說獲得了實驗基礎，並且大量的元素被發現之後，就有了元素的分類與建立元素之間相互關係的要求。製訂化學元素學說的這個新階段為門捷列夫的週期律（1869）所完成，這個週期律即使在八十年以後的今天，也仍然是化學中最偉大與最有成效的發現。

以衆所周知的門捷列夫元素系統表的簡單形式反映出來的週期律，永遠是導向化學中主要發現的指路標。靠着它的幫助，發現了當時已知的六十種元素以外的那些元素。週期律使得化學領域中一切基本知識系統化，而特別重要的是：它確立了元素之間的聯系，對於原子與分子的結構理論的製訂以及後來，對於在不久以前導向釋放與利用原子能的那些原子核物理中的發現，週期律乃是出發點與固定的基礎。同位素的發現與同位素理論的進一步發展，也與週期律有着密切的聯系。

所有這些發現都補充與發展了週期律，但卻沒有一個要求修改週期律。最重要的改變是以原子序數代替原子量來作為元素在表中排列的特徵和元素性質之週期性的特徵。但這個替換決沒有修改週期律。從第一篇論文直到最後一篇，門捷列夫着重指出，在尋求元素性質之間的關係時，他停留在原子量上。第一，因為當時原子量是唯一已知的、固定的與精確的化學元素的特性，第二，因為原子量反映出原子的質量，而能的貯存和一切性質都與質量有着緊密的聯系^[8]。在門捷列夫當時還沒有更直接的數的標準，即以後的原子序數，它等於核的基本正電荷數，也就是等於圍繞核的電子數。大家知道，以原子序數代替原子量決不要求改變元素在門捷列夫表中的排列，而且這些數目本身最初就是根據元素在表中的次序而確定的。

與創造正確的化學元素觀念的同時，始終存在着一個迫切的問題：元素是否真是物質分割的最後極限，它們是否還由更簡單的成分所組成。

還在 1815 年，勃勞特已注意到，許多元素的原子量是氫原子量的整數倍。由此他作出結論：一切元素的原子都是由氫原子所構成的。以後原子量的精確的測定推翻了這個終究得到普遍公認的假設底原始形式。但是化學家很清楚，原子量之接近整數的事實實在碰到得太多了（尤其是輕的元素），因而很難解釋成是由於偶然的原因。看一看原子量表，就可以相信這一點，在前二十五個元素中，有十一個元素的原子量與整數之差不超過百分之二，而與整數之差超過十分之一的只有四個。

如果認為每一種元素的所有原子以及原子的質量都是完全一樣的，那麼原子量與氫原子量之整數倍的不一致，是與勃勞特的假設相抵觸的。但假如元素具有各種不同的、可以在小範圍內變動的質量的原子的話，那麼上述不一致的情況就是可以理解的了。布特列洛夫在他的論文中第一次懷疑到原子的完全相同性。他指出了解決這問題的正確道路。他的這些論文在下面我們還要詳細地討論到。

週期律的發現重新提出了元素的複雜性的問題。這定律很明顯地指出了元素的相互關係及其組成的共同性。現在不可能講到許多以前想解決原子結構及元素的複雜性的問題的企圖。這些企圖由於缺乏實驗材料都帶有取巧的性質，並且大部分都是基於對門捷列夫表的非常表面的解釋。但是應該把著名的革命家與學者莫洛佐夫在上世紀 90 年代在史里色利布爾斯克要塞中所作的論文^[4]，從其中分開來。莫洛佐夫既不可能做實驗，也不可能看新的文獻，但他以驚人的洞察力預言了許多在物質結構領域中的近代觀點與發現。他分析了門捷列夫的週期律與週期表，提出了這樣的假設：原子都是由三種基本的粒子與電荷所組成的，並由此說明了性質的週期性，並且也預言了零族的情性氣體和幾種同位素的存在。

上世紀物理的理論與實驗，還不足以解決原子的複雜性的問題，

但就在其末葉，發現了電子、放射性、光譜的結構定律以及其他為創立原子與分子結構的近代觀念作準備的現象。現在我們知道，一切原子由三種粒子所組成：組成核的質子與中子以及圍繞着核的電子。改變這些粒子數目能够使一種原子轉變成另一種原子，也就是靠這種方法，可以人工地轉變或製造元素。以量子力學來研究核外電子層結構，可以給週期律以精確的數量上的解釋，並且再建門捷列夫表。但是不應忘記，這些成就的歷史發展是在相反的方向進行的：電子層結構定律與價的理論是基於門捷列夫表創立起來的。

可以預料，原子由三種“基本”粒子所構成的近代觀點，僅僅是一個過渡的階段，因為這些粒子的基本性本身並不是絕對的：它們能互相轉變，並且能轉變成其他可以在核反應中及宇宙射線中觀察得到的“基本”粒子（中微子、正子、介子）。

近代的原子學說完全證實了基於辯證唯物論的、恩格斯與列寧關於原子及其成分的複雜性和可轉變性的預見。

同位性的預言

在發現週期律以前，在科學中牢固地確立着從羅蒙諾索夫開始的觀念，認為化學元素是分割一切物質最終的極限，並且每一元素由完全一樣的原子所組成。這樣，就把元素的概念與組成這個元素的一定種類的原子的概念混為一談了。

以後原子的可整除性的發現，沒有引起這種觀念的必要的修改。因為由於原子的破壞，元素已不再作為化學的個體而存在了。從化學的觀點看來，原子的可整除性並不損害這些觀念；因為用一般物理的與化學的方法分割物質的極限叫元素，而這種方法並不導向原子的破壞。

但是完全有理由提出這樣的問題：某一元素的所有原子，實際上是否完全一樣，這些原子是否以幾種變態的形式而存在，假如是的話，那麼能不能用某種方法將原子分類而把元素本身分開成幾種變種。

布特列洛夫首先提出這樣的問題，這位在化學中創造了結構理

論的著名學者，第一次懷疑到某一元素原子的完全相同性，這懷疑是在他設法解決上面講到過的整數的原子量的問題以及勃勞特的假設時引起的。

在俄國物理化學協會 1881 年的紀錄中^[6]，找到以下的報導，值得把它完全引下來：

“利用希施柯夫關於元素原子量的報告，布特列洛夫認為有必要通知化學協會，他也從事着同一領域內的工作。他希望以這個報告來保障他在這個工作上的權利。從一方面來說斯塔司的實驗足以證明：遠非所有的原子量都是整數，但另一方面，大多數的原子量的數值如此接近整數，未必能認為是偶然的。能不能假設，在某些條件下，原子量可以實際上用整數來表示（對於 $H=1$ 來說），即原子量是在某些條件下能在某一範圍內變動的數值？這種假想不是完全不可能的，因為原子的量實質上是化學能一定貯存的負荷者，而這一貯存量不僅由質量來決定而且是由速度來決定的。如果速度可以改變，那末質量也可改變而同時化學意義仍然不變。在任何情況下，原子量絕對不變的假設是先驗的（априорическое）假定而不是基於嚴格的實驗，而斯塔司想用實驗證明不同方法製出來的氯化銨成分的不變性，正是由於這種觀念。用實驗來證實原子量的不變性（或可變性），顯然不是多餘的，因此布特列洛夫在完全不同的條件下做着黃磷與紅磷原子量的測定工作。”

在第二年，布特列洛夫發表了“原子量短評”^[6]，在其中他詳細地論證了自己的假設。從這論文中引了幾段：

“……難以相信勃勞特的假設沒有任何現實的基礎……，我提出一個問題：勃勞特的假設不是真實的嗎？提出這樣的問題意味着我要摒棄原子量的不變性，實際上我想：採用這種不變性是沒有理由的。

作為最小的，不能再分的物質粒子的物理學的原子概念還沒有解決。在這種情況下，對化學家來說原子量不是別的，主要