

第二届和平利用原子能国际会议文献

原子能基本化学与 辐射化学

1

中国科学院原子核科学委员会编辑委员会编辑

科学出版社出版

原子能基本化学与辐射 (1)

中国科学院原子核科学委员会编 委员会编辑

*

科学出版社出版 (北京朝阳门大街 117 号)

北京市书刊出版业营业许可证出字第 061 号

中国科学院印刷厂印刷 新华书店总经售

*

1960 年 7 月第 一 版 书号: 2230 字数: 147,000
1960 年 7 月第一次印刷 开本: 787×1092 1/16
(京) 0001—8,500 印张: 5 1/4

定价: 0.78 元

目 录

P/502	离子交换膜在核子化学过程中的应用.....	1
P/920	結晶氯化胆碱的輻射灵敏度.....	9
P/916	輻射化学中的基本过程.....	14
P/1128	α 粒子作用下水溶液的分解.....	27
P/1570	一个新的中子过多的同位素鐵.....	34
P/1915	利用阴离子交换来再生鈰.....	39
P/1922	将核燃料加工中的废物变成可处理的固体的流态化床轉化法.....	48
P/2095	高放射性和中等放射性的放射化学实验室設計.....	63
P/2111	碘在二碘螢光黄与碘化鉀間同位素交换反应的研究.....	73
P/2125	关于邻苯二甲酸鉀盐热重排轉位反应和苯甲酸鉀盐羧基化作用的机理.....	78
P/2143	放射性鈳的化学.....	83
P/2204	应用离子交换研究放射性物质在溶液中存在的状态.....	92

离子交换膜在核子化学过程中的应用¹⁾

馬遜 (E. A. Mason) 帕西 (E. J. Parsi)²⁾

离子交换膜是由阳离子交换剂或阴离子交换剂所制成的薄膜,而且 (a) 各对于阳离子或阴离子的电迁徙显示高度的选择性, (b) 具有高的电导率, (c) 对于水的渗透性低。由于这些性能的组合,这种膜在核子工业的水相电化过程中得到了广泛的应用,其范围由提取、精炼、燃料再加工直到废料处理。合成离子交换膜仅在最近六年中获得工业上的发展。本文概述离子交换膜的性能并说明已被研究过的核子化学过程中各种可能的应用。

离子交换膜的性能

现有的离子交换膜基本上有两种: (a) 用含离子交换团的有机树脂制成的均匀薄片, (b) 用惰性塑料基块胶合粉细的离子交换树脂颗粒制成的不均匀片。膜状的离子交换树脂通常用于通过电能的消耗将一溶液中的离子连续地迁徙到另一溶液中,虽然这种树脂常以颗粒状应用并在周期性的操作中用化学方法来再生。离子交换团导致二种特性: 高电导率和透择性,使得这种膜在电渗析中有效。阳离子在阳离子交换膜中和阴离子在阴离子交换膜中的迁移数各接近于 1, 而且,膜能够对于电荷相同的不同离子显出某些选

表 1 工业用离子交换膜典型的物理及化学性

制造者(美国)	剑桥 Ionics 公司			费城 Rohm & Haas 公司		芝加哥 National Aluminate 公司	
代 号	Nepton			Amperplex		Nalfilm	
迁徙的离子	阳离子 阴离子			阳离子 阴离子		阳离子 阴离子	
	CR-51	CR-61	AR-111	C-1	A-1	1	2
厚度 ^a , 厘米	1	0.6	0.6	0.6	0.6	0.09	0.09
水分含量, %	40—50			30—40	25—35	约 20	
比电导, 欧姆 ⁻¹ 厘米 ⁻¹ × 10 ³							
蒸馏水	7.0	8	4	0.46	0.46		
0.01N NaCl	7.3	8	4	0.54	0.51		
0.1N NaCl	8.0	9	5	1.06	0.84	6—9 ^b	4 ^b
1.0N NaCl	14.0	15	9	3.32	1.90		
透择性 ^{c, d} , %							
0.03N Cl ⁻	95	99	98	97	99		
0.1N Cl ⁻	92	98	95	95	96	95 ^b	96 ^b
1.0N Cl ⁻	52	90	81	78	75		

^a 典型厚度, 可以获得各种厚度的膜。

^b 0.15N NaCl。

^c Nepton 膜在 NaCl 中测定, Amperplex 在 KCl 中测定。

^d ——%P = 100(t_r - t_s)/(1 - t_s), 式中 t = 迁移数, r = 树脂, s = 溶液。

1) “第二届和平利用原子能国际会议文献”编号 A/CONF. 15/P/502, 美国, 原文为英文。

2) Ionics, Incorporated, Cambridge, Massachusetts. 现在通讯处: Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Massachusetts.

异性。

表1列有商业上出售的离子交换膜的物理及化学性质典型数值。关于膜的性质及其测定的更多资料,可在某些述评^[1-4]中查得。膜的导电率和透择性与离子种类和溶液浓度有关。例如,强酸中阳离子交换膜及强碱中阴离子交换膜的导电率都比在盐溶液中大。阴离子交换膜在酸性溶液中随着浓度加大其电导率的损失,比在碱性溶液中快,特别是当酸液是在膜的阳极一面时。

膜在核子化学过程的应用中的其他的重要特性计有:(a)对于水的不透性,(b)物理强度,(c)化学及辐照稳定性。水可以作为离子的水合水(紧密结合的水)以及经过电渗过程而透过膜。在大于0.1N的溶液中,随着每当量盐的迁徙而迁徙的水,在任一特定的体系中相当恒定。用 Nepton CR-51, CR-61, AR-111 和 Amperplex C-1 等膜在0.1至1.0N的一价和二价离子溶液中的测定,指出每一当量盐迁徙时所迁徙的水是0.1至0.3升。

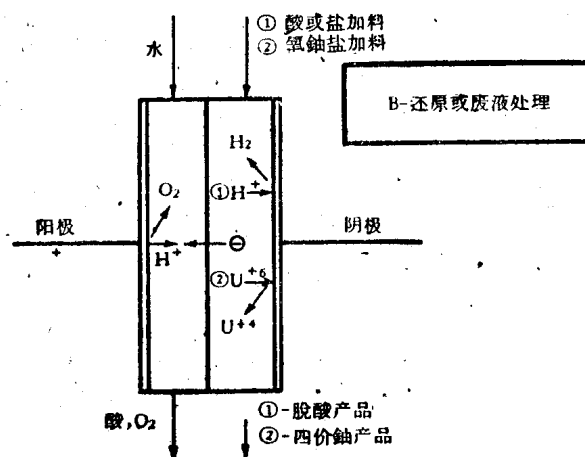
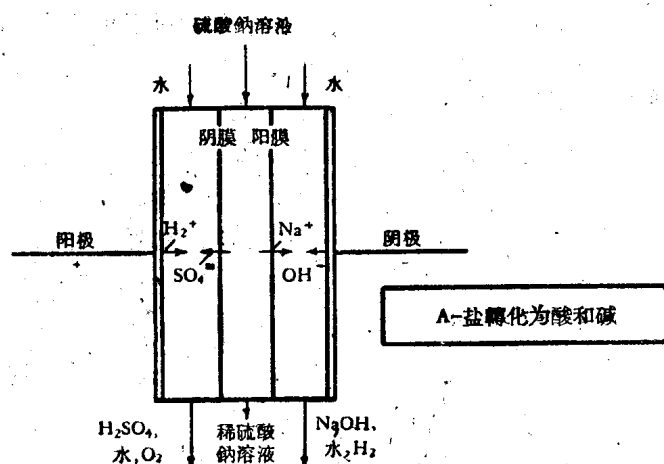


图1

A—三仓槽; B—双仓槽。

率大约增大一倍。但是,这些试样物理上仍可满意地用于电渗析槽中。在 6×10^8 至 10^9 伦辐射剂量以后,试样失去更多的交换能力,而且电阻增高,但是更重要的是;膜变成太硬而脆,以致不能用于槽中。

膜的物理强度在很大程度上与所用的厚度以及可能存在于膜中以支撑树脂的支撑物(例如塑胶网或布)的性质有关。工业用膜的典型 Mullen 破裂强度的范围是25至250磅/吋²。

离子交换膜在各种溶液包括各种浓度的酸、碱和盐中的化学安定性,正如相当的离子交换树脂一样,一般是极好的。某些均匀膜中所用的支撑物和某些不均匀膜中所用的惰性胶合剂,曾发生化学侵蚀。就均匀膜而言,采用较为化学安定的支撑物可以克服这种困难。

曾将 Nepton CR-61 和 AR-111 的膜试样置于 Co^{60} 的 γ -辐射下;又曾将 AR-111 的膜置于粒子加速器所产生的高能电子的辐射下。在辐照时,膜与硝酸和硝酸铝的溶液接触。在这两种辐射下,膜的可用寿命略大于 3×10^8 伦。处于任一类这种数量的辐射下,试样失去它原有的离子交换能力的25至50%,并且电阻

交换膜电渗析槽的图形

采用膜的电渗析槽,基本上有三种不同的类型。这就是:双仓,或单膜,槽;三仓,或双膜,槽;和多仓,或多膜,槽。简单说来,双仓槽(参看图 1B 中的例)是用来进行氧化-还原和酸碱型反应的;膜限制了特定离子(和非离子)种类在阴极液和阳极液的混合和迁徙。三仓槽(图 1A)用于在料液必须与阳极仓和阴极仓两者都分开的情况下进行同类的反应。多仓槽是用来进行浓缩-稀释操作(图 2B),离子精分(图 2A)和复分解反应的。

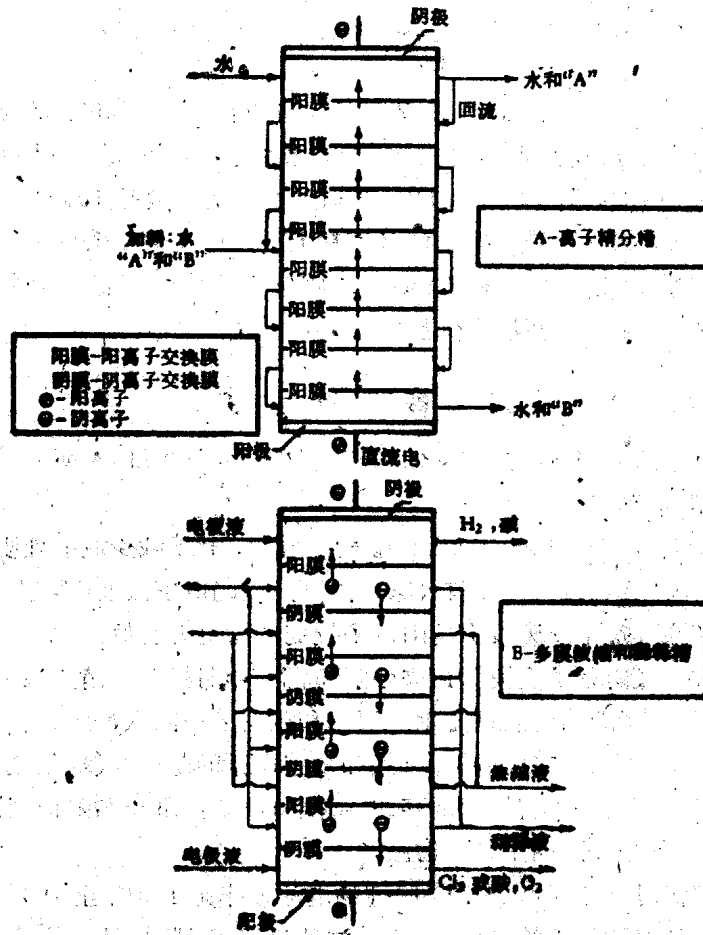
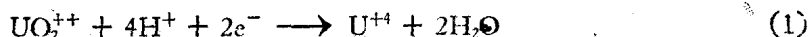


图 2 多仓槽
A——离子精分; B——浓缩和稀释。

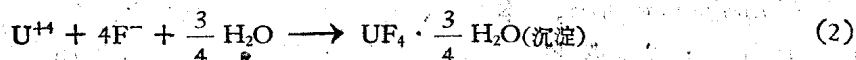
电解还原六价铀为四价铀

橡树岭国立研究所 (Oak Ridge National Laboratory) 正在发展中的 Excer 法,是一种从矿砂浸出液、精矿或者从反应堆辐照过的铀经溶剂萃取法部分去杂质^[5]后的铀中,制取高纯度四氟化铀所用的方法。这种铀经离子交换提纯和浓缩后再电解还原 U^{6+} 为 U^{4+} 。在电解还原和沉淀过程中,铀获得更进一步的去杂质和提纯。

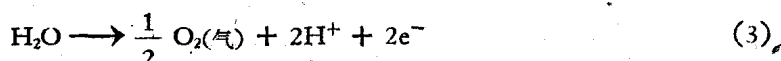
还原阶段中,采用一只装有一张阳离子交换膜的双仓槽。膜的功用是将已还原的铀与阳极产生的氧化情况隔离。膜同时也保护阳极使不与含氯化物和氟化物的腐蚀性铀溶液接触。在阴极上有下面的反应进行:



有氟化物离子存在时,发生绿色盐沉淀:



由于氢离子向阴极迁徙,电流被带过阳离子交换膜由阳极液流向阴极液。硫酸(0.5M)在阴极仓中作为电解液。阳极液中的酸并无损耗,因为迁徙的氢已由下列阳极反应所产生的氢来补充:



倘若槽的氧铀料液中有氟离子存在,还原的铀可以在 95 至 100°C 的温度下在槽中以致密的 $\text{UF}_4 \cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$ 的形式沉淀出。更适宜地,致密的 $\text{UF}_4 \cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$ 沉淀是在氯化铀电解还原以后的另一步骤中,如加入 HF 来进行,此时的温度是 100°C。

在这种槽(Neptun CR-61 膜)中,电能的消耗大约是每还原 1 磅铀 1 仟瓦小时。操作电流密度为 2 安每吋²时,铀的生产率大约是 2.7 磅每小时每吋²阴极。当绿色盐沉淀是在槽中进行时,在这样产率下的电流效率是 90—95%。

脱 酸 过 程

含有硝酸、硝酸铝、硝酸钍或硝酸铀的溶液,曾经用图 1B 和 1A 所示的双仓和三仓电渗析槽处理,以除去硝酸基。

从 'Purex' 或氧化还原法废液中除去硝酸或硝酸铝,对于减少放射性废料处理过程中所必须处理的电解液体积来说,是极有兴味的。当大量的电解液业已除去以后,用粘土或泥土离子交换来移除溶剂萃取废液中的阳离子裂变产物更为有效。

如图 1B 所示,一张阴离子交换膜用来分隔阳极仓和阴极仓。硝酸根离子由加料的阴极液迁徙入阳极液,后者的加料液只是水。氧气和氢离子在阳极形成;于是无金属阳离子的硝酸即在阳极液中形成。在阴极上,氢气和某些还原的氮产物(氧化氮,羟氨,氨)由于电解还原而生成。由于阴离子交换膜的存在,金属阳离子被阻止与阳极液混合。于是阴极液的酸性降低,同时金属阳离子并无增减。

阳极液的酸度低时(小于 0.05N),脱酸的电流效率是 110% 至 125% (移除的氢离子当量数与所通过的电流法拉第数之比)。在这种情况下,膜的,或阴离子交换的,电流效率是 95% 至 100%。这种差异是由于硝酸根在阴极上的电化还原。阳极液中酸的浓度增长后,两种电流效率都下降(例如,在 0.6N HNO_3 的阳极液中,脱酸和阴离子交换的效率是 65% 和 50%)。阳极液浓度低时,将稳定状态下阴极液中酸的浓度由 0.02N 提高至 0.24N 使得脱酸效率由约 115% 升高到 125% 而不致显著地影响离子交换效率。

电流密度由 5 至 100 毫安厘米²的变化,对于电流效率无显著的效应。

阴极上硝酸根的还原伴有含氮的阳离子物质的产生,这种反应可由插入第二张阴离子膜来避免,如此加料仓即由两膜与阳极和阴极隔离(看图 1A)。由阴极上水的电解所产生的氢离子迁徙到中央仓与氢离子中和,同时硝酸根离子迁徙入阳极液如前所述。

利用 0.02N 的钠作为硝酸料液中示踪剂并采用火焰分析法,阳极液中未发现可测出的钠浓度。在这种测定的水平上,此即表示阴离子透过膜的去杂因数大于 5000。于是,利

用离子交换膜由放射性废液中除去硝酸,以获得阳离子裂变产物的好去杂效应,看来是可行的。根据辐照试验的结果,估计处理含 400 居里/加仑的溶液时,膜的寿命大约是 4 个月。交换膜装置折旧、电极和膜的更换以及电能消耗的估计费用,对于处理每加仑废液,将酸度由 2N 降低到 0.05N,大约在 3—6 分(美元)的范围内。

与脱硝酸所用电渗析槽相似的槽,曾用来研究硝酸铝溶液的脱硝基。根据操作条件的变化,可以形成三种不同的产品——脱氮的最初阶段中是含水氧化铝的粒状沉淀,随后是典型的胶状氢氧化铝沉淀物的形成,而在某些情况下(温度达 60℃,低的电流密度),则形成一种继续导电的透明的凝胶。

电流密度可影响沉淀物形成时脱氮的程度。电流密度大约为 100 毫安/厘米²时,沉淀物在三分之一的硝酸基除去后形成,换言之,此时有单碱基的硝酸铝形成。当电流密度大约为 30 毫安/厘米²时,沉淀物形成前双碱基硝酸铝可能形成。操作的后阶段中,胶状沉淀物的形成妨碍了溶液的连续循环。

实验室中对于氢氧化铝和三氧化铀的生产的研究,表明部分脱氮的溶液可以制备,但是沉淀物的形成使体系的电阻因为阴极上或交换膜表面上有保护膜形成,而急剧升高。

利用电渗析将盐类转化成酸和碱

盐类转化为酸和碱可以利用电渗析和电解结合。转化所用设备基本上由一个三仓电渗析槽组成(看图 1A)。盐溶液加料入中央仓,碱在阴极仓中形成,酸在阳极仓中形成。膜用来使阳离子游移入阴极仓,阴离子入阳极仓。水的电解供应酸和碱的形成分别需用的氢离子和羟基离子。采用透择性膜后,转化效率可以比用多孔膜分隔各仓时的高。此外,极纯的酸或碱可以由此法制得,碱中仅含极微量的阴离子,酸中仅含极微量的阳离子。盐溶液中存在的胶状和其他非离子物质也有效地由产品中除去。

关于转化盐的试验工作,是用碱金属的氯化物和硫酸盐进行的。采用了一只装有 Nepton CR-61 和 AR-110 两种膜的三仓电渗析槽。制得 1N 浓度的碱金属氢氧化物和 0.5N 浓度的硫酸。生产每克当量酸或碱所耗费的能量是 0.3 仟瓦·小时,电流效率大约为 60%。酸或碱中仅发现可以忽略的盐量。如同在其他电渗析操作中一样,胶体和其他非离子物质都由产品中除去。试验的结果列于表 2 中。

表 2 电渗析法转化碱金属硫酸盐为氢氧化物

电 压 伏	电流密度 毫安/厘米 ²	电流效率 %	回收率 ^a %	能量 ^b	能力 ^c
7.5	70	64—69	70—75	0.29—0.31	1.7—1.8
7.5—7.7	84	64—67	58—70	0.27—0.32	2.0—2.4
7.8—8.5	100	58—66	67—81	0.31—0.38	2.2—2.5

^a——由盐料液中除去的金属%。

^b——仟瓦小时/克当量氢氧化物。

^c——克当量氢氧化物/(小时)(呎²电极)。

根据这些试验结果,在橡树岭设计并建立了一座中间工厂以回收废盐。中间工厂包含有 30 对电极,并采用 18 × 20 吋的膜。

由电渗析法浓缩氢氟酸

氢氟酸在核子化学过程中获得广泛的应用,在回收操作中,它的稀溶液的浓缩是极有兴味的。图 2B 所示的多仓槽被用来浓缩氢氟酸。采用 Nepton CR-51 阳离子交换膜和 Nepton AR-110 阴离子交换膜。酸料液用泵打入膜间,同时直流电通过膜和酸。正如图 2B 中的略图所示,由于膜的透择性,阳极方面阴离子交换膜所限的槽中所含的酸被稀释,而在阳极方面阳离子交换膜所限的槽中则被浓缩。氢氟酸经电渗析后由 1.6M 浓缩至 7—10M。

假如取每法拉第 1 克分子氢氟酸作为透过膜的理論交换量,则电流效率大大超过 100%,有大约 50% 的酸由料液中除去。例如,在某一试验中,酸由—1.5 与 2.5M 之间的溶液转移至—4 与 6M 之间的浓酸溶液,所得效率为 180%。在这实验中,每对阴阳离子交换膜的电阻约为 18 欧姆·厘米²。这种看来似乎反常的高电流效率大概是由于未解离的氢氟酸与迁徙透过膜的离子相结合所致。

伴随着酸迁徙透过膜、由于电渗析而引起的水的迁徙,也很可观;而且,由于这种水的迁徙,再说这种电迁徙的水还是浓缩槽中的唯一加料,因而不可能由 1.6M 的酸获得浓度高于 10M 的酸。在某一这种实验中,由 1.6M 的酸获得 9M 的产品,此时电流效率是 160%,电流密度是 133 毫安/厘米²。由于电渗析时水迁徙的增加,由更稀的料酸所得的产品浓度更低。

电渗析也曾用来分离氢氟酸的恒沸物(20.8MHF)。在用蒸汽蒸馏法生产高浓度(或无水)的氢氟酸的某一阶段中,可以采用电渗析步骤以越过所遇到的恒沸物。

采用图 2B 所示类型的槽,曾将 19 至 20M 的溶液浓缩到 23 至 24M,电流密度范围为 75 至 200 毫安/厘米²,获得的电流效率范围由 120 至 180%。电流密度增加后,电流效率、酸迁徙速率和迁徙的酸的浓度都增加。

钠和锂氢氧化物水溶液的浓缩

钠和锂的氢氧化物浓缩的试验室研究,是在一具含有五个稀释仓和五个浓缩仓的多仓电渗析设备中(图 2B)进行的。设备中所用的阳离子交换膜是 Nepton CR-61,阴离子交换膜是 Nepton AR-110。试验结果见表 3。

表 3 电渗析法分批浓缩氢氧化物

体系	氢氧化物浓度 克当量/升		电流密度 毫安/厘米 ²		最初电流效率 %	
	稀 释	浓 缩	初	终	初	终
NaOH	0.0104	0.00087	0.0104	0.156	5	1.6
	0.0500	0.0133	0.0495	0.279	10	6
LiOH	0.0144	0.0058	0.044	0.187	4	5
	0.0462	0.0112	0.0450	0.389	18	7.5
						克当量/100 法拉第
						75—80
						65—72
						52
						58—59

表 3 中列有分批操作开始时的电流效率,操作过程中由于稀释仓和浓缩仓中的浓度无增加,电流效率下降。根据这种电流效率的降低,可估计钠和锂的氢氧化物由浓缩仓反扩散透过膜至稀释仓的扩散系数,为 $1 \text{ 至 } 2 \times 10^{-7}$ 厘米²/秒。将 0.01N 的氢氧化钠浓缩到 0.15N (碱中大约有 91% 迁徙到高浓度) 所需的能量,据计算约为 3 至 4 仟瓦小时每

磅碱。将 0.05N 的氢氧化钠浓缩到 0.28N (碱中有 80% 迁徙), 能量消耗约为 2.7 仟瓦小时每磅。浓缩 0.05N 氢氧化锂至 0.4N (碱的回收率约为 75%) 所需的能量约为 6.2 仟瓦小时每磅。

离子精分槽

离子精分槽或称 I-槽, 是由放在电场中的许多阳或阴离子交换膜所组成, 其排列如图 2A。当电荷符号相同的离子例如钾或钠通电而迁徙透过各膜时, 获得部分的离子精分。当溶液的流动基本上与电流成逆流而且维持部分回流时, 如图中所示, 则由重复的分级操作, 可以获得任意程度的分离。可能应用在同位素分离及其他电荷符号相同的离子的分离。

两种阳离子或阴离子的分离因数 α 可以定义为:

$$\alpha_{AB} = (Y_A/X_A)/(Y_B/X_B) \quad (4)$$

式中, $Y = A$ 或 B 离子迁徙透过膜的克分子分数,

$X =$ 溶液中 A 或 B 离子的克分子分数, 离子由此溶液进入膜。

分离因数已知后, 即可应用其他多级分离过程的设计中通用的计算技术。

直至今日, 对于 I-槽的兴趣实际上仅限于同位素分离的尝试, 但是至今其他技术看来比所讨论的情况较为经济。在 I-槽研究过程中, 一些阳离子的分离因数业经测定, 兹列于表 4。对于业经试验过的膜, 氢离子和若干碱金属离子透过阳离子交换膜的相对迁移率依下列顺序递减:

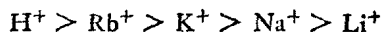


表 4 阳离子迁徙的分离因数

离子	电流密度, 毫安/厘米 ²	α^a
Rb ⁺ -K ⁺	25—100	1.10
K ⁺ -Na ⁺	—	1.5
Na ⁺ -Ca ⁺⁺	30	1.45(1N) ^b
Na ⁺ -Li ⁺	110	1.76
Ba ⁺⁺ -Ca ⁺⁺	30—150	1.2—1.7

^a Nepton CR-51 膜。

^b Na 和 Ca 情况下, 发现浓度极有关系。

利用阳离子交换膜分离轻水和重水业已研究过^[6]。发现有利于轻水迁徙的分离因数范围是 1.02 至 1.07。分离是利用在外加直流电的影响下, LiCl, NH₄Cl 或 H₂SO₄ 由膜的一面迁徙至另一面时, 所伴生的渗析水迁移的差异。

志謝: 本文所报导的研究是离子公司的研究部 (Research Division of Ionics, Incorporated) 为橡树岭国立研究所和溪港国立研究所 (Brookhaven National Laboratory) 所进行。离子公司的 A. J. Giuffrida, W. Juda, W. E. Katz, J. A. Marinsky, W. A. McRae, P. N. Rigopoulos, N. W. Rosenberg, N. E. Saliba 和 R. L. Yamartino, 橡树岭国立研究所的 I. R. Higgins, 及溪港国立研究所的 L. P. Hatch 诸氏的参预和建議都应在此提及。

参 考 文 献

- [1] Juda, W., Marinsky J. A. and Rosenberg, N. W., *Ion Exchange*, Ann. Rev. Phys. Chem., 4, 373 (1953).
- [2] Kunin, R., *Ion Exchange Resins*, 2nd. ed., 1958.
- [3] Nachod, F. C. and Schubert, J., *Ion Exchange Technology*, 1956.
- [4] Spiegler, K. S., On the Electrochemistry of Ion Exchange Resins, *J. Electrochem. Soc.*, 100, No. 11, 303C—315C (1953).
- [5] Higgins, I. R., Roberts, J. T., Hancher, C. W., and Marinsky, J. A., The Excer Process-Preparing Uranium Tetrafluoride by Ion Exchange and Electrodialysis, *Ind. Eng. Chem.*, 50, No. 3, 285—292 (1958).
- [6] Marinsky, J. A. and Katz, W. E., A Study of the Separation of H and D During Endosmotic Solvent Transfer Across Cation-Exchange Membranes, U. S. A.E.C., AECD-3556 (1953).

結晶氯化胆碱的輻射灵敏度¹⁾

萊門 (R. M. Lemmon), 林德勃罗門 (R. O. Lindblom)²⁾

結晶氯化胆碱 $[(CH_3)_3NCH_2CH_2OH]^+Cl^-$ 业經証明具有非常高的輻射灵敏度^[1,2]。其 G 值(每加入 100 电子伏特能量分解的分子)范围自 100 至 1000 决定于輻照的方法(快速电子、 γ 射线、或 C^{14} β 微粒)及加入能量的速度。相反地,实际上所有的有机化合物不論其结构或物理状态如何,都能为具有 1 至 10 范围的 G 值的电离輻射所分解。为了闡明这种独特的輻射灵敏度的历程,曾經进行了以下的研究:(1)制备了十九个氯化胆碱的結晶同系物,而且测定了这些化合物的輻射灵敏度。(2)比較了結晶氯化胆碱的輻射灵敏度与溶液中化合物的輻射灵敏度。(3)测定了低温下結晶化合物的分解速度。(4)包含于輻射分解中的自由基的性质用电子旋轉振动光譜研究过。

实 驗

胆碱同系物的制备

其他胆碱盐(溴化物、碘化物、硝酸盐、硫酸盐、醋酸盐与氰化物)由商品氯化胆碱与 Ag_2O 轉化为季碱,接着用适当的酸滴定或經過含有所希望交换的阴离子的离子交换柱制备。以前曾經叙述过肉毒素 $[(CH_3)_3NCH_2CH(OH)CH_2COOH]^+Cl^-$ 盐酸的制备^[3]。2-羟基丙基三甲氯化铵由三甲胺与 1-氯-2-丙醇在水-酒精溶液中反应制备。氯化胆碱的乙基同系物(有一、二或三个甲基为相同数目的乙基所代替)由碘甲烷或碘乙烷与适当的胺乙醇反应,再将碘化物轉化为氯化物而合成。苯同系物由二甲(基)苯胺与 2-氯乙醇-1 制备。二甲双 2-羟基乙基氯化铵由二分子的碘甲烷与一分子的二乙醇胺反应,随着将碘化物轉化为氯化物而获得。2-乙氧基三甲氯化磷由三甲(基)膦与 2-氯乙醇-1 合成。

所有的胆碱同系物由乙醇-水或者由二甲基甲醛溶液中再結晶。对于应用于这个工作的所有同系物,获得了适当的碳、氢、氮及卤素的分析(全部在計算值的 0.3% 以内)。

輻照方法

两个輻射源用于这个工作中:一个 3—5 兆电子伏特的直綫电子加速器和一个 100 居里 Co^{60} γ 射线源。以前曾經給出这些輻射源的描述以及它們在輻照实验中的应用和輻射剂量的計算^[1,5]。为了低温輻照,氮气(从煮沸的液态氮产生)以如此的速度打击靶表面,就是使試样維持于 $-170 \pm 20^\circ$ 。

分析方法

用于测定胆碱同系物輻射分解程度的有三种分析技术。其中两种 (Reineckate 分析和紙上色层法) 早先已就叙述过^[1]。第三种方法是用四苯硼化鈉沉淀未分解的胆碱同系物。

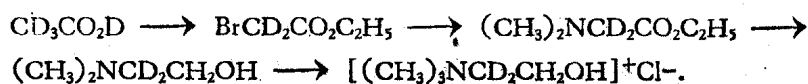
1) “第二屆和平利用原子能国际會議文献”编号 A/CONF. 15/P/920, 美国,原文为英文。

2) 加利福尼亚、塔克萊、加利福尼亚大学輻射实验室及化学系。

电子旋轉振动光譜

电子自旋共振光譜 (ESR) 于 9.6×10^9 周/秒頻率时在与拜林格尔 (Beringer) 及卡騷 (Castle)^[7] 提出的类似的记录差示分光光度計上取得。在試样放于穴中以前, 在其中, 装填試样的管的上半部在本生火焰中煅烧以除去 F 中心点。然后冷却上半部, 并且插入管子以使試样处于无順磁性的玻璃中。

为了研究輻照过的氯化胆碱的电子自旋共振 (ESR) 光譜, 必須制备在甲基上、在乙醇基的 α 碳上、或者在乙醇基的 β 碳上分別氘化 (氫原子完全为氘原子置換) 过的化合物。甲基氘化物由乙醇胺与 CD_3Br 的甲基化合成; 后者是由完全氘化的乙酸用洪斯狄克尔 (Hunsdiecker) (銀盐) 反应制成。 α -氘化氯化胆碱系用 LiAlD_4 的还原乙基-N,N-二甲甘氨酸随即与碘甲烷季碱化而制成。 β 氘化化合物按以下的途径制备:



結 果

結晶胆碱同系物的分解

由結晶氯化胆碱及其同系物輻照得到的数据摘录于表 1 中。因为 G 值有时依赖于分解的百分率而变化, 所有这些数值取自恰有 10% 分解时。

表 1 結晶胆碱同系物的輻射分解

化 合 物	10% 分解时的 G 值	
	快速电子	γ 射 綫
$[(\text{CH}_3)_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}]^+\text{Cl}^-$	98	354
$[(\text{CH}_3)_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}]^+\text{Br}^-$	30	92
$[(\text{CH}_3)_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}]^+\text{I}^-$	1.0	2.5
$[(\text{CH}_3)_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}]^+\text{NO}_3^-$	1.4	4.9
$[(\text{CH}_3)_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}]^+\text{SO}_4^{2-}$	14	29
$[(\text{CH}_3)_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}]^+\text{CH}_3\text{CO}_2^-$	8.2	11
$[(\text{CH}_3)_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}]^+\text{CN}^-$	19	16
$[(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}_3]^+\text{Cl}^-$	2.7	3.5
$[(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}]^+\text{Cl}^-$	1.9	4.8
$[(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3]^+\text{Cl}^-$	6.7	6.9
$[(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CO}_2\text{H}]^+\text{Cl}^-$	16	15
$[(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}]^+\text{Cl}^-$	14	14
$\left[\begin{smallmatrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ (\text{CH}_3)_2 \end{smallmatrix} \text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH} \right]^+\text{Cl}^-$	6.1	26
$\left[\begin{smallmatrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix} \right]_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}^+\text{Cl}^-$	6.0	7.9
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}]^+\text{Cl}^-$	5.5	14
$\left[\begin{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ (\text{CH}_3)_2 \end{smallmatrix} \text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH} \right]^+\text{Cl}^-$	4.8	1.9
$[(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2]^+\text{Cl}^-$	5.6	14
$[(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}]^+\text{Cl}^-$	4.3	2.6
$[(\text{CH}_3)_3\text{NCH}_2\text{CH}_3]^+\text{Cl}^-$	1.6	1.7
$[(\text{CH}_3)_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{OH}]^+\text{Cl}^-$	4.9	4.9

正常的氯化胆碱与氘化氯化胆碱的輻射灵敏度的比較介紹于表 2 中。

表2 正常的和氘化的氯化胆碱的辐射灵敏度

化 合 物		G 值 ^a
氯化胆碱	$[(CH_3)_3NCH_2CH_2OH]^+Cl^-$	75
α -d 同系物	$[(CH_3)_3NCH_2CD_2OH]^+Cl^-$	30
β -d 同系物	$[(CH_3)_3NCD_2CH_2OH]^+Cl^-$	67
Me-d 同系物	$[(CD_3)_3NCH_2CH_2OH]^+Cl^-$	80

^a 当周期为 13 分钟时, 每个试样接受 2.5×10^6 rad 的 Co^{60} 辐射。

溶液中氯化胆碱的分解

在氯化胆碱水溶液或乙醇溶液中获得 G 值记述于表 3 中。

表3 溶液中氯化胆碱的辐射灵敏度

溶 剂	浓 度 毫克/毫升	兆 拉 特 (γ 射线)	分 解 %	G = $\frac{\text{分解了的分子}}{\text{溶液中加入 100 电子伏特}}$
水	9.4	4.3	15	2.2
水	33	16	20	2.9
水	52	16	14	3.2
水	130	18	15	4.4
水	205	58	18	4.4
水	405	177	16	2.5
无水酒精	24	125	5	2.8
无水酒精	99	108	3	1.9

于 -170° 时结晶氯化胆碱的辐照

将 18 个结晶氯化胆碱试样在电子束中于 $-170 \pm 20^\circ$ 进行辐照。这些试样都接受了 4×10^6 拉特, 这个能量剂量可以在室温下将导致 10% 的分解。五个试样保持于 -196° , 直到分析之时。将它们加热至室温, 然后将试样溶于水中, 随即进行分析。其余试样在溶解与分析以前, 在不同时间内保持于室温下。这些试样中的分解量记述于表 4 中。

表4 结晶氯化胆碱的辐射分解

在 -170° 辐照, 保存于室温

试样编号	保存时间(小时)	平均分解百分率	试样编号	保存时间(小时)	平均分解百分率
5	0	0	2	7	7
2	2	1	2	10	7
2	4	5	5	15	9

^a 3 兆电子伏特电子的 4×10^6 拉特。

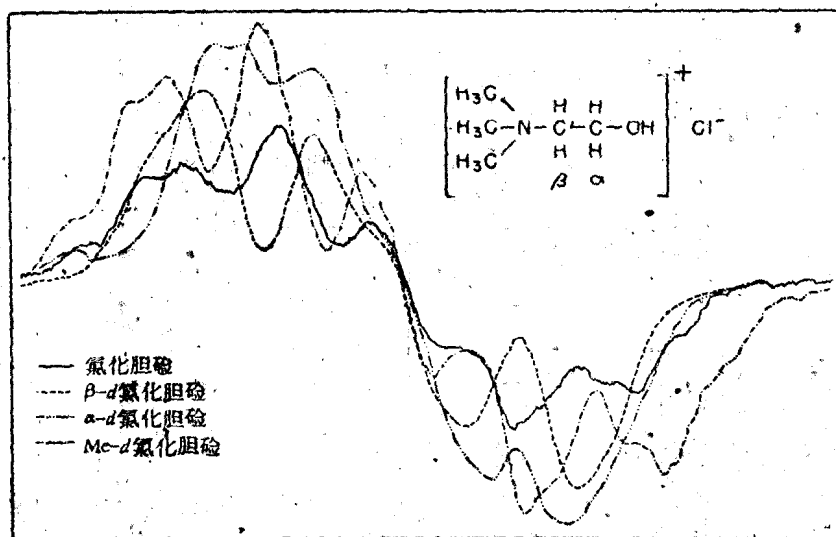
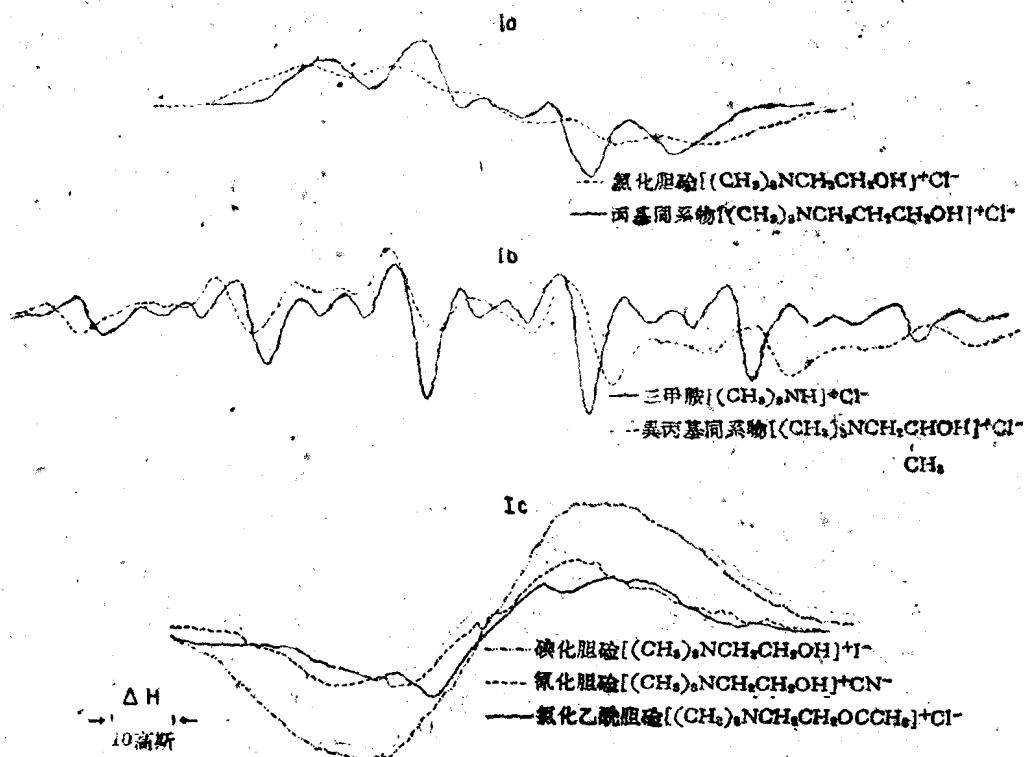
辐照过的结晶氯化胆碱的电子自旋共振光谱

经电子辐照过的结晶氯化胆碱及其部份同系物的电子自旋共振诱导光谱表示于图 1a、1b 和 1c 中。氘化氯化胆碱的光谱比较于图 2 中。

结 论

关于氯化胆碱辐射分解的历程可以提出如下的结论:

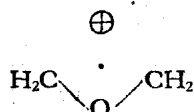
1. 化合物的分解系通过游离基链式反应。
2. 除溴化胆碱外, 没有氯化胆碱的结晶同系物表现出不正常的辐射不稳定性。



3. 溶液中氯化胆碱对电离辐射是稳定的。所以,化合物的最大辐射灵敏度是其晶体结构的函数。

5. 經輻照的結晶氯化胆碱中游离基于室温时具有几小时的半衰期。

6. 經輻照的甲基氘化氯化胆碱的电子自旋共振光譜与經輻照的正常化合物的电子自旋共振光譜相似;这个光譜可以根据未共有电子与四个氘原子相互反应解释。經輻照的 α -和 β -氘化合物均具有电子自旋共振光譜,这个光譜可以被解释为未配对电子仅与两个氘原子相互反应。没有任何电子自旋共振光譜具有氮分离的任何指示(三个相等的峰)。因为未配对电子表现为相等地分配于两个碳之間,游离基具有一个乙烯氧化物結構是可能的。就是說,氧的亲电子特性是为两个碳原子所感应,适合于以上观测的游离基的共振式为:



7. 經輻照的氯化胆碱及其丙基同系物的电子自旋共振光譜是相似的。以上提出的胆碱基的离子的相同結構形式与丙基同系物符号一致。經輻照过的异丙基同系物的电子自旋共振光譜与經輻照过的三甲胺的电子自旋共振光譜非常相似。哪个基可以給出这个結構是不明显的,但是它可能包含一个氮原子。由于由碘化胆碱、氯化胆碱和氯化乙酰胆碱得到的光譜(图 1c)缺乏良好結構,致使对这些化合物的輻照所得到的基做出任何結論有其困难。

参 考 文 献

- [1] Lemmon, R. M., Parsons, M. A., Chin, D. M., Effects of Ionizing Radiation on Choline Chloride and Its Analogs, *J. Am. Chem. Soc.*, 77: 4139-42 (1955).
- [2] Serlin, I., Thermal Protection of Choline Chloride from Decomposition by Ionizing Radiation, *Science*, 126: 261 (1957).
- [3] Mazzetti, F., and Lemmon, R. M., Improved Synthesis of DL-Carnitine Hydrochloride, *J. Org. Chem.*, 22: 228-9 (1957).
- [4] Mann, F. G., and Wells, A. F., The Constitution of Complex Metallic Salts, *J. Chem. Soc.*, 1938: 702-10.
- [5] Lemmon, R. M., and Mosier, D. F., Equipment for Electron Irradiations, *Rad. Res.*, 4: 373-7 (1956).
- [6] Marquardt, P., and Vogg, G., Über einen empfindlichen Nachweis des Cholins und Acetylcholins mit Hilfe von Tetraphenyl-Bor-Natrium, *Z. physiol. Chem.*, 291: 143-4, (1952).
- [7] Beringer, R., and Castle, J. G., Magnetic Resonance Absorption in Nitric Oxide, *Phys. Rev.*, 78: 581-6 (1950).

輻射化学中的基本过程¹⁾

波爾頓 (M. Burton) 哈密 (W. H. Hamill) 馬格 (J. L. Magee)²⁾

一、引言

作者們試圖用基本过程來闡述和總結輻射化学中的多种多样的复杂現象，本文是有关这方面研究工作的一篇評論。我們研討了这些基本过程的历程及几何分布，并且也考虑了組成和聚集状态的效应。

所有的化学变化的发生都要經歷高于平均能态的中間状态。輻射化学的中間产物具有它自己的特点。它們比在热或光化学体系具有更多的能态和更高的能量。在凝聚体系中，它們按照特殊的几何分布而产生，在它們的相互作用下形成了化学变化中一个重要領域。为方便起見，基本过程的分类通常是根據四种中間产物的形成和它的經歷，即次級电子、正負离子、激发分子及游离基(包括原子)。

高能輻射的化学效应几乎完全是由于电子。各种輻射效应的差异主要是由于次級电子几何分布的差异，大部分次級电子的能量均小于 100 电子伏。在凝聚体系中，几何或軌跡效应具有重要意义，但在气相內相反。

二、次級电子的形成和經歷

由于高能輻射与物質的多次“初級作用”，它們的能量便逐漸遞降，由于“初級作用”过程中能量損失的分布完全是不对称的^[1,2]。因此，能量的平均值常常发生偏差。“初級作用”的“平均”能量轉移远較电离所需的能量为大，因此，次級电子也能产生次級电离。对于高速粒子，如由兆电子伏的 γ 光子产生的反冲电子，在水和有机液体中，初級作用之間的間隔大約是 $10^4 \text{ \AA}$ 。次級电子把它的能量分布在一个直径为 20—30 $\text{\AA}$ 的球形区域内^[3]。特点是它有初始的高的电子激发态，其热能是不高的。

在凝聚体系中，次級电子可能以二种情况而存在，一种是次級电子逃出，另一种是在区域内或附近被俘获。在大多数情况下实验的証据支持第二种过程³⁾。在我們的术语中，一个电子中和了它原来的母体离子^[4]，則称为再俘获。

慢(低激发^[5])电子的平均自由径和能量遞降速率，是再俘获的两个重要因素，在晶形物質中，由于电子的平均自由径大，而有利于电子的逸出，在无定形物質中，則发生更多的散射，而使电子被幽閉在离子的附近。分子型的物質使电子有較多的能量損失，而原子型的物質，則利于电子逸出。

关于俘获电子而生成負离子的一般情况都已經討論过。任何俘获过程，不論是加

1) “第二屆和平利用原子能国际會議文獻”編号 A/CONF.15/P/916 美国，原文为英文。

2) 輻射設計，圣母馬利亞大学，印地安那州，美国。

3) 本文所敘述的是作者們自己的某些未被公認的觀點。