

无机化学丛书

第十七卷

稳定同位素化学

								0 He
			III A	IV A	V A	VIA	VII A	
			5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
			11 Al	12 Si	13 P	16 S	17 Cl	18 Ar
	I B 29 Cu	II B 30 Zn						
28 Ni			31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn

64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

内 容 简 介

《无机化学丛书》为无机化学参考书,共十八卷,分为41个专题。前十卷为各族元素分论,后八卷为无机化学各重要领域专论。本卷包括十章,分别介绍了稳定同位素化学的发展史、同位素的分布和稳定性规律;同位素分析、分离方法和原理;同位素效应的统计力学计算方法等。书末附录列出了一些重要数据。

本书可作高等院校师生及研究生的参考书,也可供地质、生物、医学、农业等方面的科技工作者参考。

《无机化学丛书》

第十七卷

稳 定 同 位 素 化 学

郭正谊

责任编辑 赵世雄

科学出版社出版

北京朝阳门内大街137号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1984年3月第一版 开本:850×1168 1/32

1984年3月第一次印刷 印张:12 1/8

印数:精 1—3,400

插页:精 3 平 1

平 1—2,800

字数:312,000

统一书号:13031·2486

本社书号:3417·13—4

定价: 布脊精装 3.00 元
平 装 2.30 元

序

无机化学是化学科学的一个重要分支,也是最早发展起来的一门化学分支学科。无机化学研究的对象是周期系中各种元素及其化合物,不包括碳氢化合物及其衍生物。本世纪中叶以来,无机化学又进入了新的发展阶段。这是和许多新的科学技术领域,如原子能工业、空间科学技术、使用半导体材料的通信和计算技术等兴起密切相关的。这些科技部门要求无机化学致力于探索和提供种种具有特殊性能的新材料,研究极端条件下物质的性质和反应机理,以及提出新的无机物的工艺流程。与此同时,现代物理学、生命科学、地质科学以及理论化学的新进展等因素也都在日益推动着无机化学的发展进程。

我国在解放前缺少与无机化学有关的工业基础,因此无机化学人才培养得较少,科学研究工作的基础也比较薄弱。解放后我国无机化学虽有了很大发展,但仍然比较落后。为了扭转这种局面,加速无机化学科学人员的培养和提高,促使教学和研究工作的迅速发展,以及为了解决我国丰富的矿产资源的综合利用、新型材料的合成、无机化学新观点和新理论的提出等问题,有必要编辑出版一套中型的无机化学参考书。为此,科学出版社和中国化学会共同组织了《无机化学丛书》编辑委员会主持本丛书的编写

工作。经过多次讨论和协商,拟订了丛书的编辑计划和写作大纲.确定丛书分十八卷,共四十一个专题,从1982年起陆续出版。全丛书共约六百余万字,前十卷为各族元素分论,后八卷为无机化学若干重要领域的专论。

本丛书适合高等学校教师、高年级学生和研究生、科学研究人员和技术人员参阅。编委会竭诚欢迎广大读者对本书的内容提出宝贵的意见,以便在再版时加以修改。

《无机化学丛书》编委会

1982年9月

第十七卷 前 言

稳定同位素是1912年由 J. J. Thomson 发现的,当时曾认为同一元素的不同同位素仅在物理性质上有所差异,而在化学性质上是相同的。直到1931年末, H. C. Urey 等发现了氘,并且指出不同的同位素在化学性质上确有差异后,才开始形成稳定同位素化学,或称同位素化学。同位素效应的统计理论是在本世纪三十年代开始建立的,随即在实验室中实现了轻元素同位素的化学分离。四十年代以来,由于核能工业的发展和示踪原子在各门学科领域中的广泛应用,稳定同位素化学不仅发展到一个新的水平,而且与其他学科汇合产生了新的边缘分支学科,如同位素地球化学、同位素生物学等。

我国早在三十年代就已开始了稳定同位素的性质和分布的研究,五十年代开始研究稳定同位素的分离和生产方法,六十年代以来相继建成了包括重水、 ^{10}B 、 ^{13}C 、 ^{15}N 、 ^{18}O 等重要稳定同位素的生产工厂或生产装置。与此同时,稳定同位素在化学、生物、农业、医学等领域内也得到了推广使用。

六十年代初,编者曾与倪葆龄等同志一起在北京大学化学系为高年级学生讲授过三次《稳定同位素化学》课程,当时曾编写了讲义。此次编写是在原讲义的基础上进行了较大的修订,尽力增补了最近二十年来新发展的内容,重点介绍了同位素效应的有关理论和计算方法,列举了重要的实验数据,同时也介绍了稳定同位素的分布、分析方法和分离方法等内容。关于稳定同位素的应用,近年来发展十分迅速,世界上发表的科学论文每年逾数千篇,涉及的学科面极为广阔,考虑到本丛书的主旨,在本卷中只能作概括性的叙述。

本卷的编写工作是在张青莲教授的热心指导下进行的;倪葆

龄、顾镇南、钱秋宇等同志仔细审阅了书稿，提出了增补和修改的宝贵意见；何少琪同志核算了全部例题，并协助绘制了插图。此外，在编写过程中还参考了张青莲教授编写的《同位素分析》讲义及张榕森同志编写的《同位素分离》讲义，在此一并表示感谢。

郭正谊

1980年5月26日

于北京大学承泽园

目 录

40.1 绪论	1
1.1 同位素的预言	1
1.2 同位素的发现	3
1.3 原子量的 ^{12}C 基准	10
参考文献	16
40.2 同位素的分布	17
2.1 同位素稳定性的规律	17
2.1.1 质量和能量	17
2.1.2 同位素的稳定范围	19
2.1.3 偶-奇规则	21
2.2 同位素的丰度	23
2.2.1 同位素的丰度	23
2.2.2 幻数核	26
2.2.3 壳层模型	26
2.3 地球上同位素分布的涨落	28
2.3.1 同位素组成的恒定性及其涨落	28
2.3.2 氧同位素的分布	30
2.3.3 天然水中氖和氧同位素的分布	33
2.3.4 引起同位素分布涨落的机理	36
2.4 元素的起源和演化	36
参考文献	44
40.3 同位素及其化合物的物理性质	45
3.1 光谱中的同位素效应	45
3.1.1 同位素分子和同位素效应	45
3.1.2 光谱中的同位素效应	47
3.2 正、仲氢和正、仲氘	59

3.2.1 核自旋	59
3.2.2 正、仲分子	61
3.2.3 正、仲分子的极限浓度	62
3.2.4 正、仲氢和氘的平衡组成	65
3.3 同位素化合物的物理性质	70
3.3.1 氢和氘的物理性质	71
3.3.2 重水的物理性质	80
3.3.3 氦同位素的物理性质	104
参考文献	108
40.4 稳定同位素分析	109
4.1 质谱计分析	109
4.2 水的同位素分析	115
4.2.1 密度法分析	116
4.2.2 水的同位素全分析	120
4.2.3 水的红外光谱分析	121
4.3 其他分析方法	123
4.3.1 光谱分析	123
4.3.2 中子活化分析	125
4.3.3 气相色谱分析	125
4.3.4 核磁共振分析	127
参考文献	127
40.5 热力学同位素效应	128
5.1 同位素交换反应	128
5.1.1 同位素浓度表示法	128
5.1.2 同位素交换反应	129
5.1.3 同位素交换反应的分类	130
5.1.4 同位素交换反应的特点	131
5.2 等几率分布	132
5.2.1 等几率浓度和等几率平衡常数	133
5.2.2 平衡常数和分离系数	136
5.2.3 偏离等几率分布的校正	142
5.3 同位素交换反应平衡常数的统计力学计算	146

5.3.1 Boltzmann 分布定律	146
5.3.2 配分函数	149
5.3.3 同位素交换反应平衡常数	153
5.3.4 同位素交换反应平衡常数的计算	156
5.4 Bigeleisen-Mayer 函数	165
5.4.1 Bigeleisen-Mayer 函数	165
5.4.2 同位素效应的基本规律	168
5.5 氢同位素的分布系数及其周期性	171
5.6 相平衡中的同位素效应	177
5.6.1 蒸气压的同位素效应	177
5.6.2 蒸气压同位素效应的理论计算	181
5.6.3 水的蒸气压同位素效应	184
5.6.4 蒸气压同位素效应的实验测定	187
40.6 动力学同位素效应	190
6.1 同位素取代对化学反应速度的影响	190
6.2 动力学同位素效应的碰撞理论	192
6.3 动力学同位素效应的统计理论	197
6.4 分子内的同位素效应和分子间的同位素效应	202
6.4.1 动力学同位素效应的分类	202
6.4.2 分子内的同位素效应	204
6.4.3 分子间的同位素效应	205
6.5 由实验数据求算动力学同位素效应	209
6.6 溶液中进行的化学反应的同位素效应	214
6.7 生物学同位素效应	219
40.7 同位素交换反应的机理和动力学	223
7.1 同位素交换反应的机理	223
7.2 同位素交换反应动力学	225
7.3 氢同位素的交换反应	232
7.3.1 氢交换与化学键的性质	232
7.3.2 有机化合物 C—H 键中的氢交换	234
7.3.3 在催化剂作用下的氢交换	238

7.4 其他元素的同位素交换	241
7.4.1 氧同位素交换	241
7.4.2 碳和氮的同位素交换	246
7.5 复杂的同位素交换反应动力学	248
40.8 同位素分离	253
8.1 历史	253
8.2 同位素分离方法的分类	255
8.3 同位素分离的级联理论	258
8.3.1 分离单元	258
8.3.2 级和级联	261
8.3.3 最小级数和最小回流比	263
8.3.4 理想级联	265
8.4 轻元素同位素的分离方法	272
8.4.1 电解法	272
8.4.2 蒸馏法	276
8.4.3 化学交换法	281
8.5 重元素同位素的分离方法	287
8.5.1 扩散法	287
8.5.2 热扩散法	289
8.5.3 气体离心法	292
8.5.4 电磁分离法	294
8.6 其他分离方法	297
8.6.1 电泳	297
8.6.2 分子蒸馏	299
8.6.3 吸收、吸附和气体色谱	300
8.6.4 离子交换	301
8.6.5 分级结晶和分级沉淀	302
8.6.6 动力学同位素效应	303
8.6.7 光化学	304
8.6.8 超流动性	306
8.7 重水生产	307
8.7.1 精馏法	308

8.7.2 化学交换法	310
8.7.3 几种方法的比较	312
40.9 稳定同位素化合物合成	316
9.1 同位素标记化合物的命名	316
9.2 稳定同位素化合物合成的特点	317
9.3 氘的标记化合物	318
9.3.1 氘标记无机化合物	318
9.3.2 氘标记有机化合物	323
9.4 其他稳定同位素标记化合物	326
9.4.1 氮的标记化合物	326
9.4.2 碳的标记化合物	330
9.4.3 氧的标记化合物	331
40.10 附录	333
10.1 元素的同位素组成 (1979)	333
10.2 元素和核素的宇宙丰度	342
10.3 Bigeleisen-Mayer 函数	352
10.4 若干同位素分子的简化配分函数比	356
10.4.1 氢和水分子 (Q^*/Q')	356
10.4.2 氢交换 (Q^*/Q')	357
10.4.3 氮和氧交换	357
10.4.4 碳和硼交换	360
10.5 蒸气压同位素效应	360
10.5.1 元素	360
10.5.2 双原子分子	362
10.5.3 多原子分子	363
10.5.4 有机化合物	365
10.6 稳定同位素图	
内容索引	369

40.1 绪 论

1.1 同位素的预言^[1]

同位素是二十世纪初发现的。然而在上一世纪就已经预言同位素的存在了。

1808 年 J. Dalton 正式发表了原子学说。他认为：

(1) 单质的最终组成叫做简单原子，它们是不可见的，是既不能创造、又不能毁灭、也不能再分割的。它们在一切化学变化中保持其本性不变。

(2) 同一元素的原子，其形状、质量以及各种性质都是相同的。不同元素的原子在形状、质量以及各种性质上则各不相同。每一种元素以其原子的质量为其最基本的特征。

(3) 不同元素的原子以简单数目的比例相结合，形成化学中的化学现象，化合物的原子叫做复杂原子。复杂原子的质量是所含各种元素的原子质量的总和。同一化合物的复杂原子，其形状、质量和性质也必然相同。

Dalton 的原子论统一地解释了当时的一些化学基本定律，引起许多化学家纷纷去测定各种元素的原子量。

1815 年 W. Prout 比较了当时测定的一些元素的原子量数值后，发现若以氢为 1 作标准时，其它元素的原子量也都近于整数。因此，他打破了元素的原子不能再分割的概念，提出了一个假说：氢是母质，其它元素都是由不同数量的氢构成的。所以各种元素的原子量都应该是氢原子量的整数倍，测得的原子量值偏离整数是由于实验误差造成的。

Prout 的氢为元粒子的假说提出后，立即得到 Thomas、Thomson 等人的支持，但也有不少人如 J. Berzelius 等反对。

1827年起 J. Dumas 开始精密地测定了各种元素的原子量。1858年他分析了33个测定得最好的原子量值以后，发现其中有22个是1的倍数、8个是0.5的倍数、3个是0.25的倍数。于是他修正了 Prout 的假说，将基本单位改为 $1/4$ 。

但是，Dumas 的学生 J. Stas 更进一步精密地测定各种元素的原子量之后，发现各种元素的原子量并不正好是氢原子量的整数倍。于是他又推翻了 Prout 的假说，认为这仅仅是一种幻想。

1869年 Д. И. Менделеев 的周期律总结了元素性质与其原子量的周期变化关系，使人们对元素的认识不断深入。但也暴露了不少新的矛盾。其中突出的就是，碲按性质变化规律排列在碘之前，而按原子量来说，碘(126.91)应该排在碲(127.61)的前面。类似的反位现象还有氫(39.9)和钾(39.1)；钴(58.94)和镍(58.69)以及后来发现的钷(232)和镨(231)。这些矛盾只是在揭示了原子核的复杂结构之后才得到解决。

1881年 А. М. Бутлеров 重新宣传 Prout 的假说。他认为：从一方面来讲，Stas 的实验足以证明所有元素的原子量并不都是整数；但是另一方面，大多数的原子量值如此接近整数，不能认为是偶然的。应该假设原子量在某些条件下可以在某一范围内变动。他开始对 Dalton 原子论的第二条内容提出异议。

到了1886年，W. Crookes 则提得更明确了。他认为同一元素的原子可以具有不同的原子量。他把它们叫做该元素的亚元素(meta-element)。亚元素的原子彼此是非常相似的，所以普通元素的性质大约是其亚元素的平均性质。例如钙的原子量是40，实际上有少数钙的亚原子的原子量相应地是39或41。还有更少数是38或42等等。其相对质量都在40左右的很窄范围内，但平均起来恰好是40。Crookes 还指出：一种元素的不同亚元素因轻重不同，可以用分馏法使之分开。

Crookes 不仅打破了原子不可再分的概念，而且进一步打破了同一元素的原子性质彼此完全相同的传统观念。解释了原子量不正好是氢原子量整数倍的原因。进一步发展了 Prout 的假说。他

明确预言的亚元素实际上就是后来发现的同位素。不仅如此，他还预言了同位素分离的可能性。

1.2 同位素的发现^[2,3]

十九世纪末，由于电子、X射线和放射性的发现，使人类的认识深入到原子内部，打开了物质世界更深一个层次的大门。通过放射性的研究，不仅发现了钋、镭、锕等新的放射性元素，还从这些放射性元素中分离出一个又一个“新”的放射性元素，如铀 X、钍 X、镭 C、锕 X、新钍 I 等等。到 1902 年，被分离出来并研究过的放射性元素已经有 30 多种，多到周期表中没有可以容纳它们的空位，以致怀疑周期律对放射性元素是否还能适用。

但是，对这些放射性元素的进一步研究又发现，有些放射性不同的元素在化学性质上却完全相同。例如 1906 年 B. B. Boltwood 发现射钍和钍的 α 蜕变半衰期显著不同，射钍为 190 年，钍为 1.65×10^{11} 年。但是把钍和射钍混合在一起后，就难以用化学方法把它们彼此分离。1907 年又发现新钍 I 和镭的放射性不同，但化学性质完全一样。

这类实验事实积累得越来越多。根据这些事实，1910 年 F. Soddy 提出了同位素假说：存在有原子量和放射性不同、但物理化学性质完全相同的化学元素变种。这些变种应该处于周期表的同一位置上，因此命名为**同位素** (Isotope)。

接着，F. Soddy 和 K. Fajans 提出了放射性元素蜕变的位移规则。他们把天然放射性元素归纳为三个放射系：铀-镭系、钍系和锕系。这不仅解决了为数众多的放射性“新”元素在周期表上的位置，而且说明了它们之间的依存变化关系。

根据位移规则预言，三个放射系的最终产物都是铅，但是各系的铅的原子量应该不同。为了验证同位素假说和位移规则的正确性，提出了精密测定不同来源的铅的原子量问题。1914 年 T. W. Richards 选取了由最纯的镭蜕变生成的铅，仔细地测得其原子量为

206.08 (普通铅为 207.21), 与计算值 206.07 极为符合。同年, Soddy 还研究了钍石中的铅, 测得其原子量为 208, 也与理论结果相符。这就证实了蜕变假说, 同时也确证了同位素的存在, 然而这还不是证明同位素存在的最早实验。

1911 年 Soddy 曾经指出: 一种化学元素有两种或两种以上的同位素变种的存在可能是普遍现象。也就是说非放射性元素也会有几种稳定的同位素。但是, 要识别稳定同位素, 就需要找到一种将质量不同的同位素彼此分离并分别“称量”的方法。这一任务由于实验物理学的发展而完成了。

1897 年 J. J. Thomson 利用电场和磁场的联合偏转作用测量了阴极射线管中带负电微粒子的速度和荷质比等。从而发现了电子。到了 1911 年他又发展了这方法转而研究阳极射线(极隧射线)的荷质比。从而发现了氦有两种同位素。

J. J. Thomson 的磁分析器的原理如图 1.1。当一束阳极射线(带正电的气体离子束)通过与其运动方向垂直的电场和磁场(电场或磁场方向是顺平行或逆平行的)时, 就发生偏转。

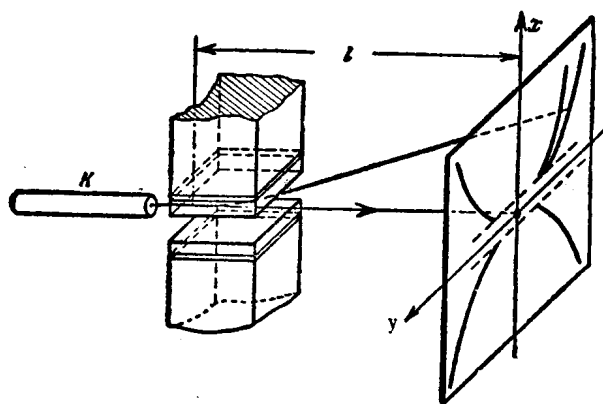


图 1.1 磁分析器原理图

设带电粒子质量为 m , 电荷为 e , 速度为 v , 外加电场强度为 E , 外加磁场强度为 H 。则因电场作用引起的偏转为 x , 因磁场作用引起的偏转为 y , 其关系如下:

$$x = k_1 \frac{Ee}{mv^2} \quad (1.1)$$

$$y = k_2 \frac{He}{mv} \quad (1.2)$$

k_1 和 k_2 为仪器的常数。

由于阳极射线中带电粒子的速度是不同的, 所以需要从 (1.1) 和 (1.2) 式中消去 v , 得到

$$x = K \frac{Em}{H^2e} y^2 \quad (1.3)$$

由 (1.3) 可见, 当 E 和 H 不变时, 具有相同 m/e 的粒子在与运动方向垂直的平面上将划出一条抛物线。

具有不同 m/e 的粒子 A 和 B, 对于相同的横向偏转, 其纵向偏转的关系为

$$\left(\frac{y_A}{y_B} \right)^2 = \frac{(m/e)_A}{(m/e)_B} \quad (1.4)$$

若粒子所带电荷相同, 则有

$$\left(\frac{y_A}{y_B} \right)^2 = \frac{m_A}{m_B} \quad (1.5)$$

所以, 根据抛物线分析可以测定不同粒子间的质量关系。

J. J. Thomson 的磁分析器构造如图 1.2 所示。图 1.3 是一张氖气的抛物线照片。

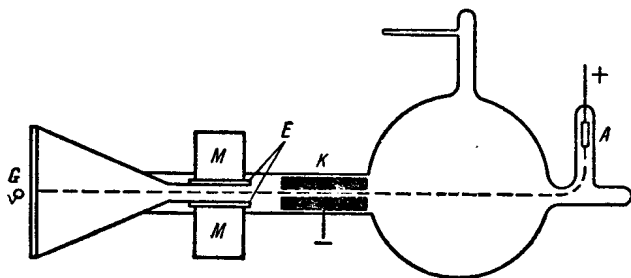


图 1.2 J. J. Thomson 的磁分析器

1913 年, J. J. Thomson 在研究氖时观察到在阳极射线照片

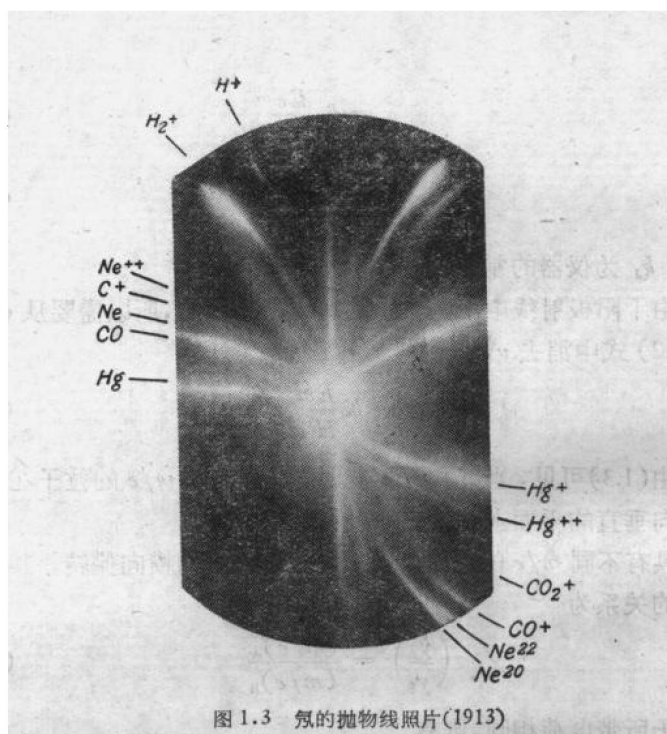


图 1.3 氦的抛物线照片(1913)

上,除了有相当 $m = 20$ 的抛物线外,旁边还有一条较暗的相当于 $m = 22$ 的抛物线(见图 1.3)。开始曾假定这是带双电荷的 CO 的分子离子(CO_2^+ , $m/e = 22$),但是用冷冻法除净空气中的 CO_2 后, $m = 22$ 的线依然存在。只有除去空气中的氦以后, $m = 22$ 的线与 $m = 20$ 的线同时消失。由之发现了质量数为 22 的氦同位素,这也是第一次发现了稳定同位素。

为了进一步证实氦同位素的存在, J. J. Thomson 的学生 F. W. Aston 将天然氦气(原子量为 20.2)反复进行扩散分离, 最后得到两部分氦气, 测得其原子量分别为 20.28 和 20.15。而在磁分析器中, 这两部分氦气的 $m = 22$ 的抛物线亮度也发生了相应的变化。这不仅进一步确证了 ^2Ne 的存在, 也是第一次实现了同位素的部分分离。

1919 年 Aston 改进了磁分析器, 制成了第一台质谱仪(图 1.4)。用质谱仪可以方便地分离不同质量的带电粒子并测出其质