

放射化学

[苏] А.Н. 涅斯米扬诺夫 著

原子能出版社

放射化学

[苏] А.Н.Н.涅斯米扬诺夫 著

何建玉 魏连生 赵月民 译

原子能出版社

内 容 简 介

本书系根据1978年苏联化学出版社出版的涅斯米扬诺夫 (Ан.Н.Несмеянов) 编著的《放射化学》(«Радиохимия»)(第二版)一书译出的。

书中系统论述了当代放射化学的各有关问题。全书包括普通放射化学、核转变化学、放射性元素化学和应用放射化学四个基本部分。

本书可作为高等院校放化专业师生的教学参考书,也可供放射化学工作者及有关科技人员参考。

放 射 化 学

〔苏〕Ан.Н.涅斯米扬诺夫 著

何建玉 魏连生 赵月民 译

原子能出版社出版

(北京2108信箱)

原子能出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·新华书店经售

☆

开本787×1092¹/₁₆·印张24¹/₄·字数585千字

1985年2月第一版·1985年2月第一次印刷

印数1—3650·统一书号:15175·526

定价:3.00元

序 言

本书系根据作者在以罗蒙诺索夫命名的国立莫斯科大学化学系为放射化学专业四、五年级学生长期讲授的讲义写成的。此书包括了《放射化学》教学大纲的所有篇章和问题。

作者试图在书中给出适应当代放射化学状况的定义，并将相应的材料加以系统化。

本书所述内容要求读者具有核物理、无机化学、有机化学和物理化学等方面的基础知识。

为了和本书第一版后新发表的文献相适应，在第二版特做了些修正和补充，少许压缩了一些实际材料和插图的篇幅，主要是放射性元素化学部分的篇幅。

书中每章之后引证了参考文献，主要是些专著，以供读者在放射化学有关专题上扩充自己的知识。书内对引用具体数据的原文未加引注，只在一些专著中未阐述过的理论问题上进行了引证。本书编写时采用了1976年以前的文献。

绪 论

1896年,法国物理学家贝克勒尔(H. Becquerel)发现了铀的放射性。1898年,玛丽亚·居里和皮埃尔·居里(Marie Curie, Pierre Curie)发现了新的放射性化学元素——钋和镭。从那时起已过去了八十多年。由于对放射性和放射性元素方面认识的进展,建立了物理和化学的新领域——核物理学和放射化学。

著名的法国科学家,弗雷德里克·约里奥-居里(Frederick Joliot-Curie)的导师泡利·朗之万(Langevin)和爱因斯坦(Albert Einstein)认为:放射性的发现,只有史前人类火的发现才能与之相比拟,这是科学上最为革命性的创举。

早在1910年,维尔纳茨基(В. И. Вернадский)在他的札记《关于研究俄罗斯帝国放射性矿物的必要性》中先见性地写道:“当我们对放射性现象了解得愈加深刻的时候,对我们来说,其意义就愈加显得重要了……我们总是更深刻地去评价和修正那些古老的科学知识的基础……我们意识到,如果人类一旦掌握了放射性现象,即使只掌握到如蒸汽和电力那样的程度,那么,人类生存条件巨大的变革是不可避免的……至此,在人类面前所展现出来的可能性,即使实现其中一部分,也将强烈地反映在社会生活和国家生活中”。

“放射化学”这一术语最初是由卡麦隆(Cameron)在1910年提出的。他将“放射化学”定义为研究放射性元素及其衰变产物的性质和属性的一门学科。1911年,索地(F. Soddy)在《放射性元素化学》一书中也作出了类似的定义。这些著作反映了当时科学发展的水平。潘聂特(F. Panet)在稍晚些时候把放射化学定义为用核辐射来研究物质的一门化学,然而这个定义即使在当时也很少被采纳。

由于放射化学在科学技术中与核能和放射性物质的应用紧密相连,因此,放射化学得到了异常迅猛和广阔的发展。苏联的放射化学文献曾给出了符合放射化学现状的定义。其中一个定义如下:

放射化学是一个化学领域,它是研究放射性同位素、元素、物质及其物理化学性质的化学;是研究核转变及所伴随的物理化学过程的化学。

目前,放射化学可以分为四个基本部分:(1)普通放射化学;(2)核变化学;(3)放射性元素化学;(4)应用放射化学。

普通放射化学是研究放射性同位素和放射性元素行为的物理化学规律的。

在许多情况下,制得及应用的放射性元素和同位素达不到可称量的量。

地壳中的放射性元素含量极少:

元素	Po	Rn	Ra	Ac	Pa	Pu
含量%(质量)	2×10^{-14}	2×10^{-18}	1×10^{-10}	6×10^{-14}	1×10^{-10}	1×10^{-18}
% (原子)	2×10^{-15}	2×10^{-17}	9×10^{-12}	5×10^{-13}	8×10^{-12}	1×10^{-10}

此外,这些元素都是分散元素。

照射靶子后得到的人工放射性同位素浓度约为 10^{-8} — $10^{-12}\%$ (质量)。在许多情况下,在大量其他物质中只存在少量这种原子。

虽然在核燃料生产中能得到很多种铀和钚的裂变产物,可是它们在受照射铀内的浓度却不高。

正因为如此,浓缩放射性元素及放射性同位素一般是在超稀释体系中进行的。这时,它们的物理化学规律可能与在普通体系中的规律有所差别。

应当指出的是,大多数物质的物理化学规律性,如物质在两相间的分配规律或质量作用定律,都是在大量分子统计规律上建立的。对于保持这种物质化学规律的极限浓度,还未完全充分研究。然而,色谱法分离超铀元素时,由柱中流出的计量原子与超铀元素的性质完全相符合,其原因是吸附和解吸过程的多次重复。在这个过程中,获得的似乎是大量原子的分离。可以认为,在所有过程中只要存在单元物理化学作用的多次重复过程,微量分子的规律性与大量分子的规律性是一样的;反之,就应当估计到微量分子和大量分子有不同的行为。所以,在这样的体系中要求对放射性元素和放射性同位素予以特殊研究。

普通放射化学所涉及的内容有:研究在超微量浓度下放射性同位素在溶液、气体、固体中的状态;研究共沉淀、吸附、离子交换、同位素交换过程中放射性同位素在相间的分配;放射性元素的电化学。

核转变化学研究的内容有:核转变过程得到的原子——“热”原子的反应、核反应产物的研究;放射性同位素的制备、浓集和分离方法的研究;还有自辐射作用下的化学转变(自辐射分解)的研究。

放射性元素化学是研究钋、钷、碲、铀、钍及其衰变产物(钋、氡、钫、镭、锕和钍)、超铀元素及介原子、类氢原子(μ 子和正子素)的化学;放射性元素化学还涉及到核燃料工艺。

应用放射化学包括标记化合物的合成、放射性同位素在科学研究和工业中的应用(在化学、物理学、地球化学、宇宙化学及其他研究中的应用)。

放射化学所研究的对象是放射性物质。放射性物质含有放射性同位素,后者以有限的生存时间和核辐射为特征,核辐射使放射性物质不稳定,并在放射化学研究方法中形成了其专有的特性。

给定元素的放射性同位素和非放射性同位素具有完全相同的电子层结构,因此它们在化学性质上几乎是相同的。由于同位素质量上有差异,其物理化学性质可能有差异。实际上,放射性物质只是在核辐射上与非放射性物质有差异。在某种元素仅以放射性同位素形式存在的放射性物质内,或者在该物质的浓溶液内,由于自辐射作用而产生一些化学过程,这样,使其化学复杂化,由此建立了一种新的未被充分研究的放射化学领域——自放射性物质化学。

在放射化学中,放射性辐射给予我们使用一种特殊测量方法来测量物质质量的可能性。同时,放射性辐射超过允许剂量对人体健康是有害的,所以,在实验中要采取特别的技安措施。现代放射性测量法在灵敏度上超过了所有其它测量方法,并且它还在其它研究领域中所无法测出的物质的量进行工作。

在放射化学实践中,用普通仪器能够测量 10^{-10} — 10^{-15} 克的镭-226、 10^{-17} 克的磷-32、 10^{-18} 克的氡-222等。而采用极灵敏的放射性衰变记数法,还能够测定数个放射性同位素原子的存在,如104号元素——铹。

在详细介绍放射化学的具体章节之前,我们要提及放射性元素和放射性同位素的定义。在文献中都普遍使用了这些定义,本书也不例外。

放射性元素——所有的同位素都是放射性的化学元素。因此,放射性元素是一种具有相

同核电荷的放射性原子*。

放射性同位素——具有同一原子序数的某化学元素的放射性原子的通称。同一化学元素的不同放射性同位素的特征是核电荷相同，而质量数相互有区别。每一种放射性同位素的特征是具有有一定的半衰期、衰变形式、辐射能以及一定的能量状态。具有给定的质量数而处于不同能量状态的同位素原子称为同质异能素。同质异能核不仅在核能状态上有差异，而且半衰期和 γ 光子能也有差异。

放射性元素分为天然放射性元素和人工放射性元素。在门捷列夫元素周期表上以下一些元素属于天然放射性元素：84号——钋(Po)、85号——砹(At)、86号——氡(Rn)、87号——钫(Fr)、88号——镭(Ra)、89号——锕(Ac)、90号——钍(Th)、91号——镤(Pa)和92号——铀(U)。

门氏元素周期表中下列元素属于人工放射性元素：43号——锝(Tc)、61号——钷(Pm)、93号——镎(Np)、94号——钚(Pu)、95号——镅(Am)、96号——锔(Cm)、97号——锫(Bk)、98号——锎(Cf)、99号——镅(Es)、100号——镆(Fm)、101号——钿(Md)、102号——Жолиотий(Jo)或镎(No)、103号——钷(Rd)或镱(Lr)、104号——镅(Ku)或钷(Rd)、105号——Нильсборий(Ns)或铯(Ha)**、106号及107号元素。人工放射性元素是通过核反应合成的。

从元素锕至103号元素组成了锕系元素；元素周期表中93号至107号元素称为超铀元素，从镅至镆的元素称为超镅元素；而镆后的元素称为超镆元素。

把放射性元素分为人工放射性元素和天然放射性元素是相对的，这是因为有的元素，例如85号元素——砹，其半衰期最长的同位素首次是用人工方式合成的；而半衰期较短的砹同位素却是后来在铀、钍、钷的放射性系中发现的。在铀矿中，一克铀含有 10^{-14} 克人造元素钷。现在，所有天然放射性元素的同位素都已由人工方式制得。

放射性同位素可以为纯净的形式，即没有该元素的非放射性同位素杂质，也就是无载体形式；也可以为带有该元素非放射性同位素的混合物，即有同位素载体，或者是与化学上相似的元素——非同位素载体的混合物。

实践中我们所接触到的不是放射性元素，而通常是它们的放射性同位素。例如，用中子照射钼，获得 ^{99}Tc ； ^{226}Ra 经中子照射后得到 ^{227}Ac 。在自然界中只有铀是以恒定组成的同位素混合物形式存在。

1898年居里夫妇发现并提取了镭和钋，从而奠定了放射化学的基础。此后，在大约十五年的时间内，由于各国科学家的共同努力，相继发现了大部分天然放射性元素，并积累了有关放射性元素化学及放射性同位素转化等方面的知识。在这个时期内，索地及法扬斯(K. Fajans)确定了位移规则。1913年，出现了关于同位素的概念(索地)。所有发现的放射性元素都能在门氏元素周期表中和放射性系中找到位置(参看图8.15)。

放射性元素发现不久，俄国科学家索科洛夫(A. П. Соколов)等人开始了对放射性沾污物、矿质水和大气研究，并着手对矿物放射性的研究。维尔纳茨基院士曾经组织了这

* 在文献中广泛采用“放射性的元素”这一术语，它是指在化学元素中引入作标记的放射性同位素的物质而言。这个术语不符合上面所介绍的定义，是不正确的。

** 102号至105号元素的名称还未被国际化学家协会批准。文中第一个名称由杜布纳的科学家提供；第二个名称由美国科学家提供。参见第十四章。

方面的系统研究工作。

在这些年代里，安东诺夫 (Г. Н. Антонов) 发现了钷的放射性同位素UY，而科洛弗拉特-契尔文斯基 (Л. С. Коловрат-Червинский) 在玛丽亚·居里研究之后初次进行了对固体物质射气的研究。

1913年以后，放射化学的发展与放射性元素的共沉淀规律和吸附规律的确定是分不开的。潘聂特、法扬斯和哈恩 (O. Hahn) 建立了吸附和共沉淀规律。之后，赫洛宾 (В. Г. Хлопин) 和哈恩对放射性同位素在溶液中共沉淀-共结晶和吸附进行了大量研究。

在此期间，海维西 (G. Hevesy) 和潘聂特深入研究了放射性示踪法的原理。而早在1917年苏联的斯皮岑 (В. Н. Спицын) 已经广泛采用放射性示踪法测量了一系列难溶的钷化合物的溶解度。

1918年，苏维埃政权建立后不久，最高国民经济委员会 (ВСНХ) 立即授权赫洛宾筹建镭提炼厂。1921年，赫洛宾和帕斯维克 (М. А. Пасвик) 终于在俄国首次制得了镭制剂。

1922年，苏联成立了镭研究所，所长是维尔纳茨基院士，化学部主任是赫洛宾。在伟大的卫国战争以前，苏联在放射化学方面的工作进展主要是与赫洛宾和镭研究所的名字联系在一起的。

苏联放射化学的奠基人赫洛宾院士及其同事确定了微量放射性元素在常量组分同晶体和溶液之间平衡的分配定律，即赫洛宾定律。拉特涅尔 (А. П. Ратнер) 也研究了共结晶热力学理论。赫洛宾所创建的放射化学学派[尼基金 (В. А. Никитин)、拉特涅尔 (А. П. Ратнер)、萨马尔采娃 (А. Г. Самарцева)、斯达力克 (И. Е. Старик)、帕斯维克、波列西茨基 (А. Е. Полесицкий) 托尔马契夫 (П. И. Толмачев)、格尔林格 (Э. К. Герлинг)、格列宾希科娃 (В. И. Гребенщикова)、叶尔绍娃 (З. В. Ершова)、麦尔库洛娃 (М. С. Меркулова)、什维多夫 (В. П. Шведов)等]对放射性元素化学、共沉淀、放射性元素和放射性同位素在溶液中的状态进行了广泛的研究。

自从伊伦·约里奥-居里 (Irene Joliot-Curie) 和弗雷德里克·约里奥-居里发现了人工放射性之后 (1934年)，费米 (I. Fermi) 利用中子反应获得了放射性同位素 (1935年)。库尔恰托夫 (И. В. Курчатов) 发现了人工放射性同位素溴-80的核异构现象 (1936年)。哈恩和斯特拉斯曼 (F. Strassmann) 发现了铀裂变 (1938年)。以上这些成果奠定了制备、浓集、分离放射性同位素方法的基础。与此同时，匈牙利的放射化学家齐拉 (L. Szilard) 和恰尔曼斯 (T. Chalmers) 研究了反冲核法。

在三十年代，应用放射化学得到了飞速的发展，许多科学家开始从事这方面的研究工作。除了其他国家的研究成果以外，苏联的科学工作者格林别尔格 (А. А. Гринберг)、罗金斯基 (С. З. Рогинский)、波列西茨基、尼基金等人的首创工作具有重要意义。

现代放射化学的发展时期是从使用大功率加速器和核反应堆成为可能后才开始的。

这个时期的特点是在放射化学各个领域都进行了大量的研究。

合成并分离出的人工放射性元素有：43号、85号[西格累 (E. Segre)]、87号(培里 (M. Perey))、61号[马林斯基 (Д. Маринский) 和格兰丹宁 (E. Glendenin)]；超铀元素为93号至101号[西博格 (G. Seaborg) 等]及102号至107号元素[弗廖罗夫 (Г. Н. Флеров) 等]。

由于研究一些工艺问题，人工放射性元素化学 (尤其是超铀元素化学) 及天然放射性元素化学，其中包括络合物化学，都得到了很大发展。从事这些研究的苏联和其他国家的科学

家主要有：勃列日涅娃（Н. Е. Брежнева）、符多文科（В. М. Вдовенко）通讯院士、维诺格拉多夫（А. П. Виноградов）院士、格利曼（А. Д. Гельман）、格林别尔格院士、泽菲罗夫（И. П. Зефирова）、尼基金通讯院士、尼科利斯基（Б. Н. Никольский）院士、斯皮岑院士、塔纳纳也夫（И. В. Тананаев）院士、契尔尼亚也夫（И. И. Черняев）院士、谢夫钦柯（В. Б. Шевченко）、佛明（В. В. Фомин）通讯院士、雅科夫列夫（Г. Н. Яковлев）、盖辛斯基（М. Гайсинский）、麦多克（А. Maddock）、西博格等。

制定了制备和提取大多数元素的放射性同位素的方法及它们的工业生产和标记化合物生产的方法。

萃取法和色谱法提取放射性同位素具有特殊的意义。苏联的研究人员在这个领域内做出了很大贡献[阿利马林（И. П. Алимарин）院士、维诺格拉多夫院士、符多文科通讯院士、佐洛托夫（Ю. А. Золотов）通讯院士、拉斯科林（Б. Н. Ласкорин）院士、拉符鲁钦娜（А. К. Лаврухина）、尼克莱也夫（А. В. Николаев）院士、尼科利斯基院士、鲁登柯（Н. П. Руденко）、佛明通讯院士、奇穆托夫（К. В. Чмутов）等]。

随着萃取和色谱技术的进展，对放射性同位素在稀溶液中的状态的研究工作也得到了很大发展（通讯院士斯达力克）。

应用放射化学得到了空前的发展：利用放射性指示剂法研究化学反应机构和动力学；研究化合物结构、吸附现象和催化过程；测定物理化学常数；研究同位素法的分析等。各国许多科学家进行了这方面的研究。苏联学者的工作有着重要作用。如阿利马林院士、勃罗茨基（А. И. Бродский）、穆林（А. Н. Мурин）、涅曼（М. Б. Нейман）、涅斯米扬诺夫（Ан. Н. Несмеянов）通讯院士、列乌托夫（О. А. Реутов）院士和斯皮岑院士等。

在地球化学和宇宙化学中，应用放射性测量法解决了许多矿藏普查和地质年代研究问题[巴拉诺夫（В. И. Баранов）、维诺格拉多夫院士、格尔林格、拉符鲁钦娜、斯达力克通讯院士等]。

放射化学的新方向——“热”原子化学也发展起来[维拉尔（J. Willard）、沃尔弗干（R. Wolfgang）、里比（W. F. Libby）、麦多克、洛朗德（F. Rowland）、哈尔堡特（G. Harbottle）、穆林、涅斯米扬诺夫通讯院士、涅费多夫（В. Д. Нефедов）等]。

“热”原子化学是研究核反应直接产生放射性同位素的化学过程，在该过程中新生成的原子具有很高的能量。

对核反应产物，包括原子核与高能粒子相互作用的产物（核化学）——与核物理接近的领域也扩大了研究（维诺格拉多夫院士、拉符鲁钦娜、西博格等）。出现了新的研究方向，如氢原子化学——正电子和 μ 子化学[果里丹斯基（В. И. Гольданский）通讯院士、费尔索夫（В. Г. Фирсов）等]及核伽玛共振在化学中的应用——穆斯鲍尔效应[果里丹斯基通讯院士、施比涅尔（В. С. Шпинель）、维尔特海姆（Г. Вертхайм）、格别尔（Х. Гебер）、肯利（П. Кинли）、穆列尔（Х. Мюллер）等]。

放射化学在继续发展，涉及到放射性物质现代化学的所有新问题，而且，吸引着新一代的研究者，他们中的每一位都在为这个科学领域做出自己的贡献。

目 录

序言

绪论

第一部分 普通放射化学

第一章 同位素交换	1
§ 1 基本定义	1
§ 2 同位素交换机构	2
§ 3 在不同类型化合物中的同位素交换	4
§ 4 同位素交换平衡常数, 交换系数和交换度	5
§ 5 同位素交换反应热力学	7
§ 6 均相同位素交换反应动力学	11
§ 7 多相同位素交换反应动力学	14
文献	19
第二章 微量浓度放射性同位素在两相之间的分配	20
§ 1 一般概念	20
§ 2 同晶现象	21
§ 3 共沉淀规律	23
§ 4 共沉淀(共结晶)时的热力学平衡分配	24
§ 5 共沉淀时各种因素对平衡分配过程的影响	27
§ 6 共沉淀过程动力学	31
§ 7 微量组分在固相和熔融物之间的分配	35
§ 8 微量组分在固相和气相之间的分配	36
§ 9 微量组分在两液相间的分配	37
文献	38
第三章 放射性同位素的吸附	39
§ 1 吸附类型	39
§ 2 在离子晶体上的吸附	40
§ 3 一级电位形成吸附	42
§ 4 一级交换吸附	43
§ 5 二级交换吸附	44
§ 6 吸附动力学	46
§ 7 内吸附	47
文献	47
第四章 放射性元素的电化学	48
§ 1 放射性元素电化学的特征	48
§ 2 能斯特方程对超稀溶液的适应性	48
§ 3 稀溶液中电化学离析放射性元素的动力学	52
§ 4 放射性元素沉积电位(临界电位)的测定	52
§ 5 研究放射性元素性质的电化学法	53

文献	55
第五章 放射性同位素在超微量浓度下的状态	56
§ 1 一般概念	56
§ 2 放射性同位素在溶液中的状态	56
§ 3 放射性胶体	56
§ 4 影响溶液中放射性同位素状态的因素	57
§ 5 研究溶液中放射性同位素分散度的方法	59
§ 6 研究溶液中放射性同位素离子状态的方法	63
§ 7 放射性同位素在气体介质中的状态	66
§ 8 放射性同位素在固体物质中的状态	67
§ 9 穆斯鲍尔效应的应用	68
文献	71

第二部分 核 转 变 化 学

第六章 辐射化学	72
§ 1 辐射化学学科	72
§ 2 致电离辐射与物质的相互作用	72
§ 3 辐射化学转变的定量特性	74
§ 4 辐射化学转变的基本形式	75
§ 5 致电离辐射对水及水溶液的作用	77
§ 6 致电离辐射对有机物的作用	79
§ 7 固体物质中辐射转变的特性	82
§ 8 放射性物质自辐射作用下的降解 (自辐射降解)	83
§ 9 放射性对于放射性物质物理性质的影响	84
文献	86
第七章 核转变中的“热”原子化学	87
§ 1 放射性同位素的形成和反冲能的计算	87
§ 2 反冲原子的形成	91
§ 3 反冲原子的电荷	92
§ 4 滞留	92
§ 5 反冲原子的反应机构	94
§ 6 各种因素对滞留的影响	104
§ 7 反冲原子在固体无机物中的反应	109
§ 8 同质异能跃迁的化学效应	115
§ 9 电子俘获时的化学变化	116
§ 10 β 衰变时的化学转变	117
§ 11 反冲原子氚的反应	118
§ 12 反冲原子碳的反应	121
§ 13 “热原子”的产生方法	123
§ 14 “热原子”反应的研究方法	124
文献	124
第八章 放射性同位素的制备和分离	125

§ 1	放射性同位素的制备方法	125
§ 2	放射性同位素的分离方法	125
§ 3	放射性同位素—— ^{238}U 、 ^{235}U 和 ^{232}Th 衰变产物的制备	146
§ 4	利用核反应制备放射性同位素	148
§ 5	从铀裂变产物中制备放射性同位素	156
§ 6	高能粒子核反应生成的放射性同位素	161
文献		161

第三部分 放射性元素化学

第九章	自然界中的放射性元素和放射性同位素	163
§ 1	自然界中的天然放射性元素	163
§ 2	自然界发生的核过程的产物——放射性同位素	164
§ 3	自然界中的核爆炸产物	166
§ 4	天然物体的放化分析	167
文献		169
第十章	人工放射性元素	170
§ 1	钋	170
§ 2	钷	176
§ 3	碲	181
§ 4	新的人造原子	184
文献		190
第十一章	铀	191
文献		201
第十二章	钍	202
文献		206
第十三章	元素——铀和钍的衰变产物	207
§ 1	镤	207
§ 2	铀	214
§ 3	镭	217
§ 4	钋	222
§ 5	氡	225
§ 6	钋	228
文献		232
第十四章	超铀元素	233
§ 1	镎	233
§ 2	钚	239
§ 3	镅	247
§ 4	锔	252
§ 5	锿	254
§ 6	镅	255
§ 7	镆	257
§ 8	锘	259

§ 9 钨	259
§ 10 102号元素	260
§ 11 103号元素	261
§ 12 铼	262
§ 13 105、106和107号元素	263
§ 14 合成更重核的可能性	263
文献	264
第十五章 锕系元素的一般性质	266
文献	280
第十六章 核燃料化学	282
§ 1 基本问题	282
§ 2 从矿石中提取铀和钍	283
§ 3 同位素分离	288
§ 4 金属铀和钍的制备	294
§ 5 废核燃料后处理	295
§ 6 放射性废物的处置	301
文献	301

第四部分 应用放射化学

第十七章 放射性同位素标记化合物的合成	302
§ 1 标记化合物合成方法、特点和命名法	302
§ 2 直接化学合成	303
§ 3 同位素交换法合成	310
§ 4 生物合成	312
§ 5 反冲原子法合成——“热”合成	313
§ 6 分子中的同位素进行 β^- 衰变时标记化合物的合成	315
§ 7 物理化学法合成	316
§ 8 多标记化合物的合成	318
§ 9 放射性物质的分析	318
文献	318
第十八章 应用放射性同位素研究化合物结构和化学反应机构	320
§ 1 标记原子法及其在化学研究中的应用	320
§ 2 分子中化学键等价性研究	322
§ 3 异构现象的研究	324
§ 4 重排机构的研究	325
§ 5 同分异构机构的研究	326
§ 6 均相反应与多相反应机构的研究	326
§ 7 经由生成自由基的反应机构的研究	329
§ 8 氧化与还原机构的研究	329
§ 9 涅曼同位素动力学法	330
§ 10 催化机构的研究	332
§ 11 电化学过程机构的研究	333

文献	334
第十九章 放射性同位素及核辐射在分析化学中的应用	335
§ 1 放射分析方法的分类	335
§ 2 应用放射性同位素鉴定和制定分析方法	335
§ 3 用放射性试剂直接测定化学元素	336
§ 4 放射滴定	336
§ 5 同位素稀释法分析	339
§ 6 亚化学计量法	340
§ 7 活化分析	341
§ 8 根据化学元素的放射性测定其含量	343
§ 9 基于辐射衰减和反射原理的分析方法	344
§ 10 光中子法	346
文献	346
第二十章 应用放射性同位素测定物理化学常数	347
§ 1 均相过程和多相过程常数的测定	347
§ 2 扩散系数和自扩散系数的测定	356
§ 3 络合物稳定常数的测定	360
§ 4 固体结晶物质比表面的测定	365
§ 5 迁移数的测定	367
§ 6 放射性惰性气体在化学研究中的应用 (射气法)	367
文献	372

第一部分 普通放射化学

第一章 同位素交换

§ 1 基本定义

给定元素的同位素原子在分子内部、在不同分子或不同相之间进行重新分配，而不引起体系分子组成的性质和数量的变化，这种过程称为同位素交换。

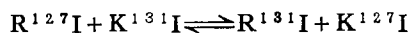
早在1886年，Д. И. 门捷列夫就指出了发生类似反应的可能性：“在化学状态不变的情况下，在不同质点相同原子间存在着交换……，如果有两个质点AB和AB₁，则A可从第一个质点转入第二个质点，反之亦然”。

只是在发现了放射性同位素以后，才有可能观察到同位素交换过程。海维西和切赫迈斯特(L. Zechmeister)在1920年利用铅的放射性同位素RaD (²¹⁰Pb)作为指示剂，证实了铅在其固体氯化物和硝酸铅水溶液之间，以及在Pb^{II}和Pb^{IV}的醋酸盐之间的同位素交换。目前，也可用稳定同位素来观察同位素交换。

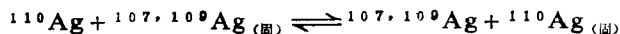
三十年代，A. A. 格林别尔格院士、C. 3. 罗金斯基通讯院士、A. E. 波列西茨基及其同事们，对同位素交换进行了首创性的研究。

同位素交换分均相和多相两种。均相同位素交换在一个相中进行；多相同位素交换时有几个相存在。均相同位素交换系化学反应，按其机构可分成通过离解、缔合及其它可逆物理化学过程进行的交换，和电子转移引起的交换；多相同位素交换涉及物质在相内及穿过相的界面的移动。它可能是同位素原子或分子在相之间进行的纯物理交换过程，或是按照与均相同位素交换机构相似的机构进行交换。多相同位素交换又可分为两种类型：与交换相直接接触进行的交换，和与交换相不直接接触，而通过中间空间——第三相进行的交换。

醇溶液中碘原子在碘烷基和碘化钾之间的交换是均相同位素交换反应的一个例子：



多相同位素交换的例子是银在金属银和溶液中银离子之间的交换：



同位素交换可能是简单的，也可能是复杂的。在简单同位素交换时，给定元素的全部原子以同样的速度进行交换；在复杂同位素交换时，参加交换的给定元素的原子在分子中处于不同能量状态和位置，因此这些原子的交换速度不一样。在本章中我们将仅讨论简单同位素交换的规律（动力学）。

同位素交换反应在放射化学中具有重要作用。在放射性指示剂法中，同位素交换广泛用

于研究化学键的等价性、测定晶体表面、研究化合物的结构和化学组成、研究化学键的特性和化合物的反应能力、测量难挥发物质的饱和蒸气压和自扩散系数等（见第十八、二十章）。

同位素交换一个很重要的应用是用来合成标记化合物（见第十七章）。

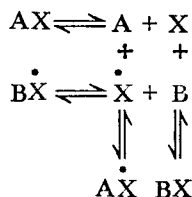
当采用放射性指示剂法研究混合物组分时，假如在组分间存在同位素交换，在某些情况下，或是根本不能得到正确结果，或是需要预先研究交换速度，知道后者可以估计交换在同位素移动过程中的作用（见第十八章）。

在照射过的化合物与被分离状态的放射性同位素之间存在同位素交换反应时，不可能应用反冲效应（齐拉-恰尔曼斯法）分离和浓集放射性同位素。例如，在中子照射乙酰丙酮锰时生成的 ^{56}Mn ，极易与乙酰丙酮锰在溶液中进行同位素交换，因此，无法将 ^{56}Mn 从照射过的物质中分离出来（见第七章）。

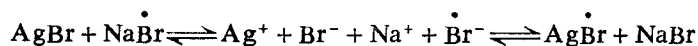
当同位素交换平衡常数不等于1时，才能进行稳定同位素的浓集和分离（见第十六章）。

§ 2 同位素交换机构

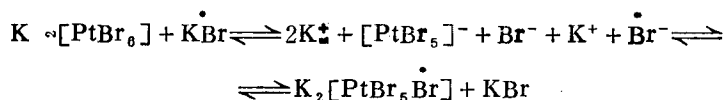
离解时的同位素交换 如果两种化合物或者处在两相中的某化合物，在离解或热分解时生成含有给定元素的不同同位素的同样粒子（离子、分子、原子），那么，在这些化合物或相之间发生同位素交换。离解时的同位素交换方式如下：



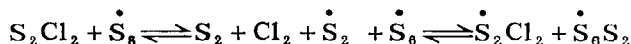
例如，根据两种化合物离解机构，卤素离子在固态卤化银和溶液中的金属卤化物之间发生多相同位素交换：



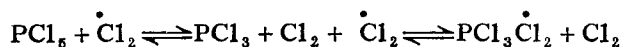
和卤素离子在金属卤化物和含有卤原子配位体的络合物之间发生均相同位素交换：

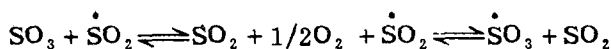


热分解使硫在氯化硫和元素硫蒸气之间发生交换：



大多数同位素交换反应是在一个化合物发生热分解情况下进行的。在这种情况下，第一个化合物的离解导致第二个化合物的形成。例如，氯在五氯化磷和氯分子之间及硫在二氧化硫和三氧化硫之间的同位素交换反应按以下方式进行：





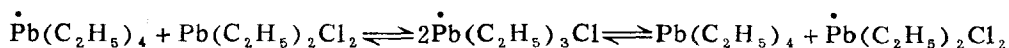
缩合时的同位素交换 如果某元素的两种化合物形成缩合物（络合物、二聚分子等），那么，在可逆反应时，这些化合物之间发生同位素交换反应。交换形式可用下式表示：



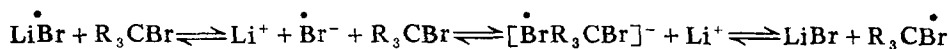
溴原子在溴化氢和溴分子之间及在溴化铝和溴烷基之间的交换，可作为这类反应的例子：



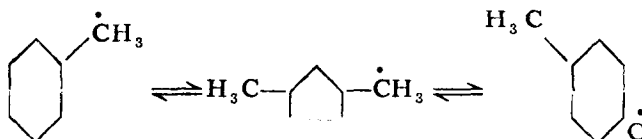
用类似的机构可解释铅原子在四乙铅和二氯代二乙铅之间的同位素交换反应：



溴原子在溴化锂和溴烷基之间的交换，属于离解-缩合混合机构，下面是其反应式：

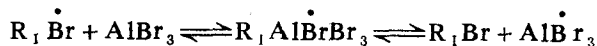


其它可逆化学过程时的同位素交换 离解和缩合时的同位素交换是通过可逆化学反应进行的。由含有不同同位素组成的分子参加的所有其它可逆化学过程，也能产生同位素交换。其例子是甲基环己烷中的碳原子在侧链和环之间的分子内交换：



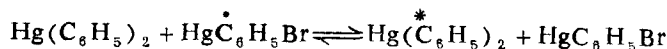
放射性碳原子在重新组合可逆反应中进入环内。

任何相间交换都可归于可逆过程交换，例如，汞同位素在汞蒸气和液体汞之间的交换，碳同位素在气态和液态苯之间的交换等。在很多情况下，进行同位素交换反应，必须有第三种物质存在，后者作为同位素原子的媒介物，与每种组分进行交换。例如，在溴化铝存在下，溴同位素原子可在两个溴烷基之间进行交换，而溴在这两个溴烷基之间不能直接交换：



用类似方法，在钨存在下，氯同位素可在氯化氢和氯烷基之间进行交换，此时，在钨表面形成中间化合物 WCl 。

应该指出，不仅原子，而且整个基团也能进行同位素交换。例如，在二氧己烷中，苯基在二苯基汞与苯基溴汞之间很容易进行交换：



电子交换 电子从不同氧化态的某元素化合物的同位素原子上转移，导致该同位素重新分配，而不发生原子从一个化合物向另一个化合物转移。例如，不同氧化态的铁的化合物按