

示踪原子法 在化学中的应用

[苏联] B. Γ. 华西里耶夫主编

刘程译

3
5
在
中国工业出版社

示踪原子法 在化学中的应用

(外国期刊文献的縮譯文和概述文集)

[苏联] B. Γ. 华西里耶夫主編

刘 程 译

中国工业出版社

这是一本文集。书中以译文、缩译文、概述或文摘的形式报导了国外在1951到1953年间所发表的关于示踪原子法应用在化学研究中的一些重要学术论文。

主要内容包括：利用同位素示踪的化合物合成方法、同位素化合物的性质、同位素交换反应、利用示踪原子法研究化学反应的机理、示踪原子法与放射化学方法在分析化学中的应用，以及示踪原子法在物理化学中的应用。

本书可供相关科学研究单位的从业人员及高等院校有关专业师生参考。

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА МЕЧЕНЫХ
АТОМОВ В ХИМИИ
ИЗДАТЕЛЬСТВО ИНОСТРАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ
Сборник сокращенных переводов и обзоров
иностранной периодической литературы
Под. ред. В. Г. Васильева
МОСКВА, 1955

* * *

示踪原子法在化学中的应用
刘 程 译

化学工业部图书编辑室编辑（北京安定门外和平里七区八号楼）
中国工业出版社出版（北京铁路旁10号）
北京市书刊出版业营业登记证出字第130号
中国工业出版社第四印刷厂印刷
新华书店北京发行所发行，各地新华书店经售

开本 $850 \times 1168^{1/32}$ ·印张12·字数306,000
1963年5月北京第一版·1965年6月北京第二次印刷
印数2,728—3,345·定价（科六）1.80元

*
统一书号：15165·1752（化工-126）

目 录

原編者序	3
I、以同位素示踪的化合物的合成	5
1. 氢	5
2. 碳	9
3. 氮	45
4. 卤素	47
5. 硫	49
6. 磷	51
7. 鈉	53
II、同位素化合物的性質	54
1. 分子光譜中的同位素效应	54
a. 理論性的論文	54
b. 应用同位素来推測分子光譜的实驗工作, 以及根据光譜、 数据对分子结构进行的研究	59
c. 有关分子光譜中的同位素效应方面的另一些工作	87
2. 相平衡时的同位素效应。同位素化合物的热力学性质	93
3. 化学平衡时的同位素效应	108
4. 化学反应速度中的同位素效应	115
5. 同位素化合物的其他性质	145
III、同位素交换反应	147
1. 气态物质与固态物质間的同位素交换	147
2. 分子和离子間的同位素交换	149
3. 离子与固态物质間的同位素交换	164
4. 同一元素不同氧化价的离子之間的同位素交换	167
5. 絡合物、溶剂合物和聚合离子內的同位素交换	181
IV、利用示踪原子法来研究化学反应的历程	193
1. 概述	193
2. 有机反应的历程	196
a. 重排历程与同分异构作用历程	196

6. 裂解、水解和缩聚反应	209
в. 酸-碱的催化作用	223
г. 多相催化反应的历程	230
д. 生物化学反应历程	251
е. 其他有机反应	256
3. 无机反应	258
4. 光化反应和辐射分解	272
5. 其他反应	287
V. 示踪原子法和放射化学法在分析化学中的应用	288
1. 总論	288
2. 放射化分析	300
3. 中子吸收度量法	323
4. 同位素稀释法	325
5. 自射线色层分析法	326
6. 辐射度量法	326
VI. 示踪原子法在物理化学各部门中的应用	329
引用杂志和缩写对照表	368
作者人名索引	371

原編者序

某些外国作者在1952年发表的关于将示踪原子法应用于化学研究工作中的一些学术论文，我们以全译、摘译、文摘、概述的形式把这些论文编成这本文集，以供读者们参考。这本文集中也包括了1951年到1953年间在这方面所发表的饶有兴趣的著作。在这以前所出版的一些文集^①，介绍了在1949—1951年间发表的有关将示踪原子法应用于化学、物理学、技术等方面的一些著作。在苏联科学院的“文摘杂志”（“化学”文摘部份和“物理学”文摘部份）中，载有1953年间世的文献。因此，本文集填补了1952年有关这方面的科学报导上的空白。

本文集中所包括的著作从化学上研讨了下列问题：关于利用同位素示踪的化合物的合成法、同位素化合物的性质、同位素交换反应、利用示踪原子法研究化学反应的机理、示踪原子法与放射化学法在分析化学中的应用，以及关于示踪原子法在物理化学中的应用。

1952—1953年出版的关于稳定性指示剂和放射性指示剂工作方法的学术论文，以及示踪原子在物理学和技术上应用的学术论文，其译文、概述及文摘就编在另外一本文集中^②。

必须指出，本文集与以前出版的一些文集的不同之处在于，它包括了关于同位素化合物性质的专论部分。有关相平衡和化学平衡、化学动力学、分子光谱以及同位素化合物的其他物理性质与化学性质方面的同位素效应的论文（见论文86—164），都包括在这部分内。对同位素化合物的性质之所以必要进行详细研究，

① “现代物理学问题”，第3期（1950），第7期（1951）和第10期（1952），第14期（1952），（苏联）外文出版社。正文中所引证的这些文集是用以下形式来标志的：[I]，79（1950）即（卷期，论文页和年代）。

② “示踪原子在物理学和技术上的应用”，（苏联）外文出版社，1955。

有下列几个原因。第一，稳定性同位素的各种分离过程都是基于各种同位素化合物在性质上有差别。第二，在某种程度内，各种同位素化合物性质間之差异妨碍了示踪原子方法的应用，因为示踪原子方法的应用，是以同位素分子的各种形态在化学上与物理学上的不可分辨性为基础的。因此，如果不能考虑同位素效应，有时就不可能采用示踪原子方法。第三，待研究过程的动力学中，如果存在着同位素效应，那就说明：在过程的总速度受到限制的那个阶段内，示踪原子与非示踪原子之间的化学键形成了或者断裂了；如不存在同位素效应，即可认为：这些化学键是不参与反应的，也可认为，化学键断裂或生成的阶段并不会限制过程的速度（見論文150）。

在本书中，沒有包括以示踪原子法来研究分子结构的論文。应该指出，現今在这方面的論文还比較少，但这方面的研究工作正逐渐增加着。因为在利用示踪原子法来解决化学中各种問題时，可以順便获得关于分子结构的有价值的知識，所以关于这方面的問題，在很多的論文集中都有叙述。与此相关，必須提到根据同位素在光譜中的位移来解释分子结构方面的那部分論著（論文86—119），同样地，也应提出关于研究分子結構問題的許多其他論文（論文181、201、203和204），特別应当指出的是論文292，在此論文中，以同位素指示剂的方法解决了关于有机迭氮化物結構的长期爭論。

在本文集中，几乎沒有包括生化合成与生物化学方面的論著，有关这方面的較全面的知識，請讀者查看其他文集[●]。

总的說来，本书对于在研究工作中利用示踪原子法的各个专业的科学工作者都是有用的。

B. Г. 华西里耶夫

● “射綫的作用和同位素在生物学中的应用”，1—23期，1950—1955，（苏联）外文出版社；“生物学中的同位素”，文集 A. M. 庫金主編，（苏联）外文出版社。

I、以同位素示踪的化合物的合成

(按示踪元素的下列顺序分类)

H, C, N, 卤素, S, P, Na)

1. 氘[●]

1. 硼的某些氘化物的制备及其特性。Burg A. B., J. Am. Chem. Soc., 74, 1340—1341 (1952)。

乙硼烷 B_2H_6 是根据芬赫尔德及其同事们的方法制成的 [Finholt A. E., Bond A. C., Jr., Schlesinger H. I., J. Am. Chem. Soc., 69, 1201 (1947)]。我们用乙硼烷合成了许多种硼化合物, 并测定了它们的一些常数。 B_2D_6 化合物是以 B_2H_6 与氘进行置换反应而制得的。使交换反应在 $75^\circ C$ 的条件下进行 24 小时后达到平衡状态。氘是用 99.8% 的 D_2O 制成的。当温度为 $-111.9^\circ C$ 时, 98% 的 B_2D_6 的蒸气压为 238.3 毫米汞柱。使乙硼烷与氘的混合物过热, 就可以获得大量的氘化戊硼烷。这制品是 $B_5H_2D_7$ 与 B_5HD_8 的混合物, 在 $0^\circ C$ 时, 其蒸气压为 67.5 毫米汞柱。

从氘化乙硼烷和甲醚中制得了 $(CH_3)_2OBD_3$, 在 $-78.5^\circ C$ 时, 其离解压等于 30 毫米汞柱。

在室温时, 利用 $[(CCH_3)_2N]_2BH$ 与 99.8% 的 D_2O 之间的反应, 可以制得 $(CH_3)_2ND$; 在 $0^\circ C$ 时, 其蒸气压为 546.6 毫米汞柱。

在密闭的容器内装入 112.2 毫升的 B_2D_6 与 203.7 毫升的 $(CH_3)_2ND$ (气体), 在 $137^\circ C$ 的条件下将这混合物加热 6 小时, 便制成了 $(CH_3)_2NBD_2$, 这反应产物的熔点为 $74.3-74.5^\circ C$ 。

在 $106^\circ C$ 的条件下, 在 $(CH_3)_2NBD_2$ 中加入过量的 B_2D_6 (让反应进行 12 小时), 就制得全量的 $(CH_3)_2NB_2D_6$ 。

● 关于以氘或氚示踪的化合物之合成法, 见论文 101, 102, 106, 117, 130, 165, 226—228, 235, 236, 239, 240。

在密閉管内，在室溫的条件下以一氧化碳（10大气压）处理 B_2D_6 （1 大气压）讓反应进行一星期，便可以获得产率为 85% 的 BD_3CO 。

2. 氘化有机化合物的合成。I. 1, 2-二溴乙烷- D_4 与其衍生物。Leitch L. C., Morse A. T., Can. J. Chem., 30, 924—932 (1952)。

讓重水 (D_2O) 跟氧化鈣作用，便可以获得乙炔- D_2 ，它含有 97% 的氘（按原子百分数計）。为了使所制得的乙炔中的氘含量提高到 98.7%（按原子百分数計），則必須使乙炔与 99.8% 的 D_2O 发生置換反应。讓氘化乙炔与 溴化 氘发生反应后，便可以获得近乎全量的 1, 2-二溴乙烷- D_4 （熔点为 $129.5^\circ C$ ）；根据质谱分析法証实，产物中含有 98%（克分子）的 $C_2D_4Br_2$ 和 2% 的 C_2D_3HBr 。从 1, 2-二溴乙烷中制得产率为 80—86% 的乙烯，其中 C_2D_4 的含量为 97.8%（克分子）。将乙烯- D_4 氯化后，可获得产率为 90% 的 1, 2-二氯乙烯。乙烯- D_4 經氧化后，就制成了乙烯- D_4 的氧化物。在該論文中，繪有合成反应的示意图及其装置。

3. 氘化有机化合物的合成。II. 丙炔-3- D_3 与丙炔- D_4 （甲基- D_3 -乙炔和甲基乙炔- D_4 ）。Leitch L. C., Renaud R., Can. J. Chem., 30, 79—83 (1952)。

制备碳化鎂 Mg_2C_3 的方法已有記述。当 D_2O 跟碳化鎂作用时，就获得近乎全量的丙炔- D_4 ($CD_3C\equiv CD$)。丙炔- D_4 分子中的乙炔氘，可以通过生成汞衍生物（二丙炔基汞- D_9 ）的阶段而为氢所取代，此衍生物分解后，可获得丙炔-3- D_3 ($CD_3C\equiv CH$)。所制得的碳氢化物在 -60 — $-25^\circ C$ 的范围內的蒸气压已經測知。

4. 来尼 (Penon) 氘化鎳的制备与三鍵选择氘化作用。Khan N. A., J. Am. Chem. Soc., 74, 3018—3022 (1952)。

5. 氘化甲醛的制备。Chem. Eng. News, 30, 2493 (1952)。

为了研究照象过程，現今已制成完全氘化的甲醛。DCOD 是从 1, 2-二溴乙烷經生成 [1, 2]-二乙酸乙二酯和乙二醇的阶段而制得的。

6. γ -吡喃酮的交换反应和氘化吡喃酮的合成。Lord R. C., Phillips W. D., J. Am. Chem. Soc., 74, 2429—2430 (1952)。

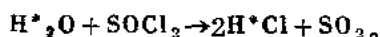
γ -吡喃酮及其三个对称的氘化衍生物：我們用合成法制得 γ -吡喃酮- α, α -D₂、 γ -吡喃酮- β, β -D₂与 γ -吡喃酮-D₄的目的，是为了研究 γ -吡喃酮的振动光谱。在本论文中，没有列出光谱法的数据，只叙述了上述化合物的合成法。当 pH 为 7 时，氘氧化物（重水）与 γ -吡喃酮交换后，就得到只含有二个氘原子的化合物。2, 6 二甲基氧化酮的 α 位置被甲基所包围，但由于 D₂O 与 2, 6 二甲基氧化酮之间没有发生交换反应，因此可以断言，吡喃酮分子的氧中的 α -原子参与了置换反应。我們根据这个情况而选定了制备 γ -吡喃酮- α, α -D₂ 的方法，此化合物是以 0.1 克分子的 γ -吡喃酮和 0.5 克分子的 99.8% D₂O 进行置换而制成的，置换反应在 95°C 的条件下进行了 18 小时。在真空装置里将 D₂O 蒸馏除去，因而分离出吡喃酮，并对后者进行了光谱研究。除了能在红外谱中观察到 C—H (3084 厘米⁻¹) 的吸收带外，也观察到了 C—D (2289 厘米⁻¹) 的吸收带，后面这条吸收带比前一条吸收带更强。当再一次进行置换反应后，就可以获得含有多氘的化合物；但如果再继续重复此反应，光谱中的 C—H 与 C—D 吸收带的强度不会改变。完全氘化的 γ -吡喃酮的制备是利用将白藜芦酸去羧基的方法而制得的。这方法跟论文 [Org. Synth., 27, 40 (1947)] 中所叙述的相似。但在加氘方面，应该将这篇论文中的方法作某些相应的改变。此外， γ -吡喃酮也可以根据维利史特尔与普梅列尔法 [Ber., 37, 3733 (1904)] 而由白藜芦酸制得。在温度为 97°C 和压力为 13 毫米汞柱时，在真空中以蒸馏法对吡喃酮-D₄ 进行纯化。

把 γ -吡喃酮-D₄ 与轻水加热到 95°C 保持 24 小时，就获得了 γ -吡喃酮- β, β -D₂。在反应产物中，93% 的 α -氘原子被氢原子所取代了。

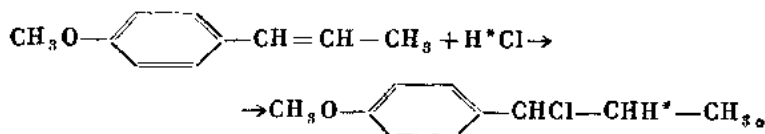
7. 以两原子氘示踪的己雌素的合成。Lacassagne A., Buu-Hoi N. P., Dat Xuong Ng., Zajdela F., Eckert B., C. r., 235, 589—590 (1952)。

在 2 和 5 位置上用氚来示踪的己雌素[合成的性激素]的合成有下面几个步骤。

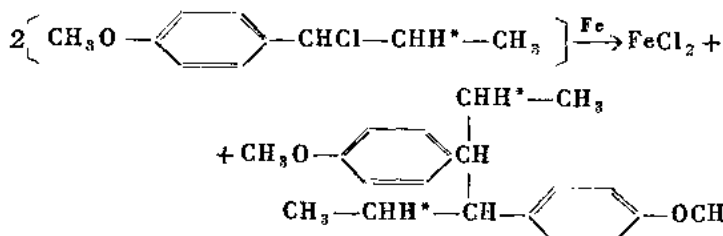
1) 令水中的氚原子与氧原子之比为 $1:4 \times 10^6$, 这相当于放射性强度为 1 毫居里/厘米³, 让这种水与二氯氧硫作用而生成气态的 H^*Cl ,



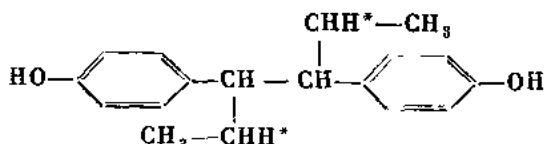
2) 再让制得的 H^*Cl 与茴香脑的双键结合,



3) 在 90°C 的条件下使铁粉悬浮体跟氯化 α -氯-正-丙基-4-苯甲醚相作用, 就可以按大家熟知的反应[Lacassagne et al., C. r., 231, 1384 (1950)] 而制得氚化己雌素的二甲醚[经过在己醇中重结晶后的晶体之熔点为 140°C],



4) 用煮沸了的氮因八水合氯来除去此化合物的甲基, 就制得了氚化己雌素[经过在苯中重结晶后, 其熔点为 $184-185^\circ\text{C}$],



总产率约为 10%。产物的放射性强度等于 66 毫居里/克。作者指出这方法比威廉姆斯与桑梭的方法 [Williams, Ronzio, J. Am. Chem. Soc., 72, 5787 (1950)] 容易实现。

8. 氘卟啉-Ⅱ-二甲醚的制备。Chu T.C., Ju-Hwa Chu E., J. Am. Chem. Soc., 74, 6276—6277 (1952)。

可以用费什尔与胡梅尔法[Fischer H., Hummel G., Z. Phys. Chem., 181, 107 (1929)]来制备氘卟啉-Ⅱ-二甲醚。将原始产物(血晶与间苯二酚)的相对量改为1:5,并改变去甲基的条件,就可以使产率提高到46.2%。为了分离和纯化产物,采用了纸上色层分离法。

9. 放射性皮质素的合成。Fukushima D.K., Kritchevsky T. H., Eidinoff M.L., Gallagher T.F., J. Am. Chem. Soc., 74, 487—490 (1952)。

利用氢在铂上的催化交换法,合成了以氘在一定位置上示踪的皮质素和激素。在论文中,对示踪化合物合成作了详尽的叙述,并介绍了怎样确定示踪原子在分子中所处的位置的方法。

2. 碳[●]

10. 以C¹⁴示踪的氰化物新的合成法。Spyker J.W., Neish A. C., Can. J. Chem., 30, 461—465 (1952)。

氰化钠-C¹⁴是以C¹⁴来示踪的甲酸与氨基(化)钠作用而制得的。

为了制备甲酸钠-C¹⁴,应该把碳酸钠-C¹⁴放在放射性强度为100毫居里的0.5N NaOH溶液中,使它与载体——碳酸氢钠混合。混合液以非放射性甲酸滴定之。将溶液稀释到20毫升,往溶液中注入2毫升的6%钨黑悬浊液,并在80°C和压力为250大气压的条件下,以氢来还原24小时。将反应产物过滤并以甲酸酸化之;以空气吹风法来驱除产物中的CO₂。用NaOH来中和溶液,而后让溶液通过活性碳。将过滤后的溶液放在蒸汽浴上蒸干。从碳酸氢钠中所取得的甲酸钠的产率为95—97%。

氰化物的制备是在特制的小弹中进行的,此弹是由耐热钢制

● 用同位素C¹³与C¹⁴示踪的化合物的合成,参见论文66,94,150,211,218,240。

成。讓无水的气态氨（氨气）吹入彈內，而后，在彈內装入 360 ± 5 毫克的氨基（化）鈉和剂量精确测定了的甲酸鈉，随后，重新将氨气吹入彈內。最后把彈密閉，并将它放在管式电爐中，在 620°C 的条件下加热12分钟。加热后，将彈冷却，并将其中的物质溶解在50毫升的水中。往盛有此溶液的容器中一滴一滴地加入7—8毫升的 $10N\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液。将析出的氢氰酸收集在吸收器中。

用銀定量法对氰化物进行分析。我們发现，各組成物的克分子比例的改变以及溫度的改变，都对氰化物的产率有很大的影响。在氨基鈉过量两倍，而温度为 620°C 的情况下进行合成，所得到的产率最大（ $>85\%$ ）。

11. 在苯环內以碳同位素示踪的苯、甲苯、苯甲酸的合成。Fields M., Leafer M.A., Rothchild S., Rohan J., Am. Chem. Soc., 74, 5498—5499 (1952)。

用以同位素 C^{14} 示踪的碳酸来碳化甲基碘化鎂，制成了乙酸鈉- $1-\text{C}^{14}$ ，从乙酸鈉中又制得了乙酸乙酯，其产率为95%。

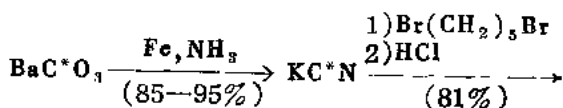
由五次甲基二溴制得的格利格那試剂与乙酸乙酯- $1-\text{C}^{14}$ 作用。讓这反应的产物（1-甲基环己醇- $1-\text{C}^{14}$ ）經去氢作用，开始时是变为1-甲基环己烯，随后（当 450°C 时在催化剂的作用下），又变为純的甲苯- $1-\text{C}^{14}$ （产率为95%）。

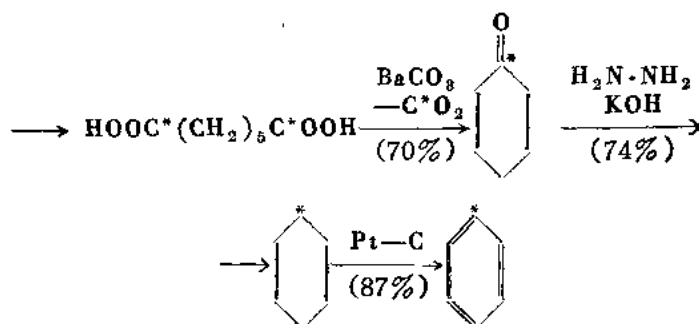
以过錳酸鉀氧化甲苯- $1-\text{C}^{14}$ ，获得了苯甲酸- $1-\text{C}^{14}$ 。

在环上以 C^{14} 示踪的苯，是以苯甲酸- $1-\text{C}^{14}$ 去羧化法制得的。此反应是在 260°C 的条件下在氧化銅上的氮杂茛中进行的。

12. 高放射性强度苯- C^{14} 的合成。Speer R. J., Humphries M. L., Roberts A., J. Am. Chem. Soc., 74, 2443—2444 (1952)。

苯- C^{14} 的微量合成是按下列步骤进行的：





苯-C¹⁴的总产率，为原始物 BaC¹⁴O₃的22%。

13. 以 C¹⁴ 示踪的三氯甲烷的制备。Chem. Eng. News, 30, 3628 (1952)。

三氯甲烷是从 BaC¹⁴O₃ 经生成碳化铝、乙炔、乙醛等阶段而制成的，其产率为36%。在通报中指出，C¹⁴HCl₃ 可以用在致癌物的研究上。

14. 甲醛 -C¹⁴ 的合成。Jones A. R., Skrab W. J., J. Am. Chem. Soc., 74, 2437—2438 (1952)。

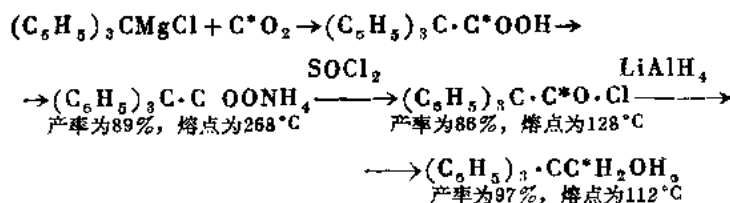
利用亨利和麦克尔最早研究出来的，关于非示踪化合物的反应，可以由甲醇制得甲醛-C¹⁴，合成分三个阶段进行：1) 将甲醇-C¹⁴乙酰化，2) 氯化所生成的乙酸甲酯-C¹⁴，3) 将经过仔细纯化的乙酸氯甲酯水解，便得到了甲醛。甲醛的总产率为60%。

为了提高产率，作者曾把第一和第二阶段作了一系列的修改，但都没有得到很好的效果。

15. 利用 C¹³ 或 C¹⁴ 进行微量合成。II. 用分解三苯-1,1,1-乙醇-2-C¹⁴ 法来合成甲醛的尝试。Pichat L., Audinot M., Bull. Soc. Chim. France, 1952, 466。

作者以勃劳恩法将三苯-1,1,1-乙醇-2-C¹⁴ 热分解而制得了气态的甲醛-C¹⁴ [在 Miller W. W., Price T. D., Nucleonics, Nov. 1947, P. 21 论文有引证]。

示踪的三苯-1,1,1-乙醇是依下面的过程制得的，



当没有催化剂参与时，三苯-1,1,1-乙醇-2- C^{14} 在 110—130°C 时发生分解。300°C 时最高的产率为 9%。

催化分解是按下列条件下进行的：

1) 催化剂是铜粉；170°C (1 小时)，而后 230°C (1 小时)；产率为 4%。2) 催化剂是还原了的铁；120—130°C (2 小时)；产率 7%。3) 催化剂是硅藻土；110—130°C (5 小时)，而后 200—210°C (2 小时)；产率为 10%。

16. 利用示踪原子进行微量合成。V. 甲醛- C^{14} 与乙醛酸-1, 2- C^{14} 的合成。Murray A., J. Bills C. W., Ronzio A. R., J. Am. Chem. Soc., 74, 2405—2406 (1952)。

利用甲醛- C^{14} 的接触氧化而研究出了制取具有高放射强度的甲醛- C^{14} 的方法。以铁与铜的氧化物作为催化剂。

在该论文中，叙述了制备催化剂的处方，画出了仪器的示意图，并指出了合成进行的条件。各个不同实验中的甲醛- C^{14} 的产率在 75—81% 之间。用过氧化氢来氧化所获得的甲醛，就得到了甲酸- C^{14} ，其产率为 97.7—99.5%。

将甲酸- C^{14} 钠与氢氧化钠熔化在一起，就得到了草酸-1, 2- C^{14} 。以钠汞齐 (1.2% Na) 还原草酸-1, 2- C^{14} ，便得到乙醛酸。

各种因素对反应产物的产率的影响以及将 150 毫克的草酸还原成乙醛酸的正常条件，列在下表中(见第 13 页)。

17. 以 C^{14} 示踪的尿素的合成。Myerson A. L., J. Am. Chem. Soc., 74, 2437 (1952)。

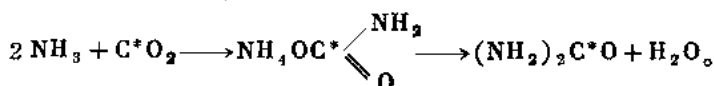
在室温的条件下，让二氧化碳直接与氨发生加成作用而合成少量的尿素，是很容易的。将加成作用后生成的碳酸铵装入密闭

表

还原时间 (分钟)	汞齐的重量 (克)	pH	乙醛酸的产率 (%)
45	40	3.5—4.0	37.4
45	40	2.5—3.0	62.8
45	40	1.5—2.0	85.7
45	40	1—0.2	85.0
55	45	1.5—2.0	85.4
55	45	1.5—2.0	80.0
55	65 ^①	1.5—2.0	84.6

① 所取的草酸量为670克。

的毛细管内，当继续加热到130°C时，它就转变成了尿素。当有40%发生转变时，反应便达到平衡状态。



在通报中指出，这种合成法是在有机化合物中加入微量的放射性C*O₂的最简单方法。为了合成尿素，我们取30与300毫克总放射强度为0.35居里的碳酸铵作为原始物，所获得的白色晶状的尿素的熔点为131.5°C（没有经过重结晶的尿素）。

18. 根据弗瑞迪-克来弗特斯反应来合成在羧基中示踪的酮。

Speer R. J., Jeanes J. K., J. Am. Chem. Soc., 74, 2443 (1952)。

在这篇初步通报中，作者曾指出，弗瑞迪-克来弗特斯反应可能是从具有示踪羧基的酸来制备具有示踪羧基的酮的普遍方法。接着又报导说，利用这方法还合成了苯乙酮-C¹⁴，苯丙酮-C¹⁴，硬脂酮-C¹⁴，对-甲基二苯甲酮-C¹⁴，二苯甲酮-C¹⁴，对-甲氧基二苯甲酮-C¹⁴，对-氯二苯甲酮-C¹⁴，萘酐-C¹⁴和1-茚满酮-C¹⁴等，其实际产率为理论值的64%。

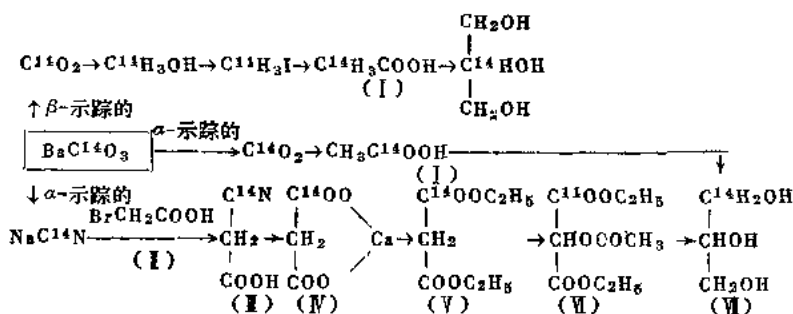
19. 以C¹⁴均匀示踪的丙三醇的合成。Abrahams S., J. Am. Chem. Soc., 74, 6098—6099 (1952)。

全部三个碳原子都是以C¹⁴示踪的丙三醇，最好是由均匀示

踪的葡萄糖中制取。全部碳原子都是以 C^{14} 示踪的葡萄糖，是用光合作用制得的。丙三醇的产率为64%。

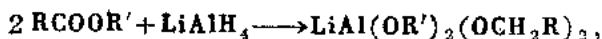
20. 在 α -或 β -位置上以 C^{14} 示踪的丙三醇的合成。 Gidez L. I., Karnovsky M. L., J. Am. Chem. Soc., 74, 2413—2415 (1952)。

α -示踪与 β -示踪的丙三醇- C^{14} 的合成，可以按下面这个过程进行：



α -示踪的丙三醇可从在羧基中示踪的醋酸，或者由示踪的氰化物来制取。 β -示踪的丙三醇是用在甲基中示踪的醋酸制得的。这里所用的原始物可根据已知的方法来合成。在这篇论文中，作者根据文献中所记载的方法对这合成反应的几个阶段（I—IV）都分别进行了试验，当他将合成的各阶段作了某些改变以后，就使得各阶段的反应产物提高到了73—85%。合成的最后一个阶段是用锂铝的氢化物来还原羟基丙二酸（羟丙二酸）酯（VI）。

根据努斯特隆与布朗法[Nystrom R. F., Brown W. G., J. Am. Chem. Soc., 69, 1197, 2548 (1947)], 还原作用按下面这反应进行的：



此反应式决定了化学计算关系。反应产物的主要组成是经水解的烷醇铝与甘油氧化铝。我们发现蒸馏甘油前，最好是事先除去离子交换柱内的盐类；用真空蒸馏法，或者用亲水物来处理除盐后的溶液，使之得到浓缩。