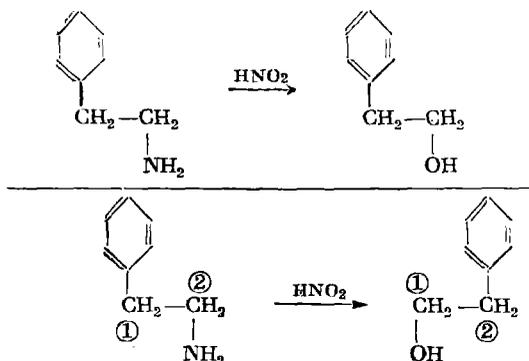


过程有几个可能性，要明白究竟那一个是实际上發生的，在很多情况下，可以利用示踪原子。

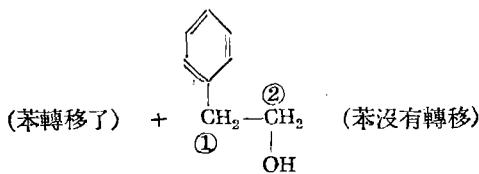
这里我们可以举一个“分子重排反应”的例子：



但是这两种过程只产生一种化合物，因为用①②表示的碳原子並沒有任何區別。我們若把这两个碳原子中間的一个用碳¹⁴來标记一下，就不僅可以証实是有一部分苯基真的轉移而換了位置，此外还可以定出來到底有多少苯轉移了，有多少沒有轉移。

有机化学反应中除得到一种主要产品外，往往还得到一些副产品。在精製主要产品的操作中，不可避免地要消耗一部分，最後所得的產量就比應該得到的少一些。例如，在芳香族的取代作用中，由於取代基所佔取代地位的不同，可以有不同的產物，如隣位、間位和对位，要去分析它們是不簡單的。假如我們得到40%產量的純粹的对位化合物，我們只知道对位化合物的產量实际上高於40%，但是精製操作中的消耗却是很难估計的。这个問題可以利用放射性同位素来解决。若用甲、乙、丙代表含有三种物体的混合体，要想分析它們的含量，

这一个反应並不能簡單地把胺基換成了羥基。一部分的苯基在变化过程中由它原來连接的碳原子（用①表示）轉移到另外一个碳原子上（用②表示）；还有一部分苯基却没有動，仍然留在原來的碳原子上：



我們可以放進去一些一定量的已知放射性强度的甲（用甲*表示）。甲与甲*在化学性質和一般物理性質上是毫無區別的，所以在精製的時候，甲*与甲所消耗的量，和它們的原含量成正比。測定精製後的甲的放射性强度，就可以得出甲在甲、乙、丙混合体中的含量。其餘乙和丙的含量也可以用同法求出。这个分析方法叫做“放射性同位素稀釋法”。

和在其他科学研究中一样，在有机化学範疇中放射性同位素的利用是有着很大的前途的。剛才所举的例子，不过只是說明了放射性同位素的廣大用途的一部分。我們利用它們已經解决了很多以前所不能解决的疑难問題，改正了一些过去的錯誤观念，而且顯示出更多的新問題。为了更進一步的探討有机化学的奧妙，放射性同位素是有机化学家有力的工具之一。

門捷列夫的理想气体状态方程式

B. A. 基列夫

作为近代气态学說基礎的是一个關係到容積、溫度和压力的著名方程式，即

$$PV = RT \text{ 或 } PV = nRT \quad (1)$$

中学裏給学生介紹过这个定律，在高等学校裏基於它來研究气体的性質，它被廣泛地运用在气体的理論和实践的各种計算中，各处都称它为克萊傑朗方程式(Уравнение Клапейрона)。

其实，說的更準確些，克萊傑朗本人所確立的方程式只是方程式的一部分，該式为：

$$PV = rT \quad (2)$$

式中， r 表常數，它与气体的數量及種類有關，这是很自然的事，因为当时(1834年)即克萊傑朗工作的時候，对分子的概念(尤其是对於分子量和克分子數)还未獲得完全的認識。式(2)是結合波义耳-馬里奥特和給·呂薩克方程式所推導出來的。

克萊傑朗方程式(2)提出時的形式为：

$$PV = R(c + T) \quad (3)$$

式中 T 或 t 表攝氏溫度(当时还没有絕對溫度的概念)， c 表常數，起初等於 267，後來等於 272，最後寫作 273。 R (或 K) 为式(2)中的常數 r 。

式(3)中的 R 表示一个个別常數，它与气体的種類和數量有關，而式(1)中的 R 表示通用常數，它与气体的種類和數量無關(因为此常數總是对一克分子而言)，这种符号上的符合可能是下述情况的原因，現代的讀者看到古版書內克萊傑朗方程式時，沒注意到它与式(1)中 R 之間的差別而產生了矛盾。

1874年9月12日門捷列夫先在彼得堡大学的化学学会會議上，五天後又在物理学会會議上發表了他結合馬里奧特，給·呂薩克和阿佛加德羅三定律新導得的气体通式。門捷列夫运用阿佛加德羅定律將克萊傑朗方程式內的个别常數 r 換作通用常數，在方程式內僅保留了一个个别常數——分子量(或當時称为部分的分子量)。

門捷列夫在其“關於气体的压力”(Об упругости газов)的著作中公佈了这个公式，這本書的第二章就是用这个公式開始的。後來，他在巴黎科学院記錄(Записки Парижской Академии Наук)的一篇文章中寫到過該式，而且在“自然”雜誌上所發表的一篇文章中也談到過它。在門氏本人著作“化学基礎”的第三版和第四版(1887和1881年)未提到該方程式，但从第五版(1889年)起在第七章及補充第七章的“作用气体的体積”(Объемы реагирующих газов)一節內談到了該方程式。

顯而易見，式(1)比式(2)較為普遍和完善，且具有很多的優點，它可以用来測定任何气体的性質，甚至从未研究过的或从未製得过的任何气体，只要知道了它的分子量和它的數量和存在的条件(当然是要符合於理想气体定律的条件)就可以。但运用式(2)來作这种計算時，須預先研究該气体的性質並測定个别常數 r 。

在門捷列夫的各著作中，使用了不同字母表示方程式內各量，方程式本身具有不同的代數形式，然而这些代數式与式(1)有同样的價值。我們在“化学基礎”第八版內找得最近似於式(1)的方程式(这是門捷列夫生前出的最後一版)，在門氏的原著作第八章中該式寫成下列形式：

$$6200 \cdot S \cdot (273 + t) = Mp$$

式中 S 係 $^{\circ}\text{C}$ 和 p 厘米水銀柱時1立方厘米蒸汽或气体的重量， M 为分子量，又可寫作下式：

$$M = \frac{81.6 m (273 + t)}{V \cdot h}$$

式中 m 为气体質量， V 为气体容積， h 为压力(大气压) $h = \frac{P}{76}$ (門捷列夫在不同場合下使用不同的數量單位，因此常數的數值是不同的)，門捷列夫在第七章的補充材料中導出該方程式如下形式：

$$PV = 0.08207 \frac{m}{M} (273.09 + t)$$

式中容積 V 用升表之，压力 P 以大气压表之，因为 $\frac{m}{M} = n$ 克分子數值，故上式的形式完全符合式(1)。門捷列夫在“化学基礎”第五版及以後幾版中指出过，他最初提出各种不同形式的方程式其意义是完全相同的，並開始以下列句子作補充：“这一方程式(与我曾在‘關於气体压力’一文中与1876年2月的Comptes Rendus中所用过的形式稍有不同)可用下列方法導得……。”

門捷列夫清楚地看到他所導出方程式的优越性，他早在1874年就已指出：“假如能準確运用三著名定律(波义耳-馬里奧特，給·呂薩克和阿佛加德羅)則这一公式能將有關蒸汽和气体的近似計算簡化起來。”

門氏在他的“關於气体压力”(1875年)的巨著之始寫道：“第二章一開始就推導基於气体三定律的新通式。

众所周知的克萊傑朗方程式是上述通式的部分情况而已，因为假定气体的性質和質量不变，則後者即变为前者。由通式出發，……我易於用基本方法来分析气体壓縮實驗中的可能的差誤……。”

門捷列夫在他1889年自編的著作目錄中，特別指出了他所導得的公式的巨大意义，及他的优先發明权：“我認为这方程式(我所導出的)在物理化学方面是很重要的。”並且在目錄的第78号著作中他強調了三點，这意味着工作是重要的。

所以目前廣泛使用的，作为一切現代气态學說基礎的式(1)通常称为克萊傑朗方程式，事实上是門捷列夫將克萊傑朗提出的部分方程式發展而導來的。

奇怪的是迄今我們總是用它慣常的名称，而不關心該式的真正作者。这指出必須要細心地处理科学史的問題，並要批判地去对待某些甚至於早已公認的原理。

(沈梅英 譯自苏联“化学的進展”1950年，20卷第1期132頁)