

原 研

○夏目晴夫, 天野 恕, 竹塚英子, 市川富士夫, 梅沢弘一,  
五藤 博, 真場 広, 鈴木敏夫, 真場澄子, 佐藤 忠

目的 : 放射化学分析法による核分裂の研究では, 核分裂片について直接測定することはできないが, 個々の核種について測定しうる点で優れている。従って従来の放射化学分析操作の改良を加えて精度を向上させるならば, 物理的方法で解明できない部分について知見をうることはできる。われわれは化学分離操作と照射条件の規定とが容易であることと主な理由として,  $^{238}\text{U}(p; xn, f)$  反応と際人だ。このときは  $E_p$  12~55 MeV の範囲での質量分布ならびにその実験操作について報告する。

$^{238}\text{U}(p; xn, f)$  反応については報告が少なく, 比較的詳しいものとしては H. G. Hicks, P. C. Stevenson<sup>1)</sup> の  $E_p$  10~340 MeV の報告がある。この報告では表題の陽子エネルギー範囲では, 核分裂反応断面積および質量数-核分裂収率曲線に著しい変化があることと示している。  $E_p$  10, 32 MeV の点についてのみ測定している。そこでわれわれはこの範囲の前記の2項目を詳細に測定することと試みた。

ターゲットと照射 : エーテル抽出-修酸塩沈殿法により精製した  $\text{U}_3\text{O}_8$  を用い, 超音波分散-沈降法により  $20\sim 50 \text{ mg/cm}^2$  のターゲットと作製した。ろくに流動パラフィンと分散媒として, 遠心分離により沈降させる改良を加えた。Energy monitorとしては  $^{27}\text{Al}(p, \alpha p\alpha)$   $^{22}\text{Na}$ ,  $^{58}\text{Ni}(p, pn)^{57}\text{Ni} \rightarrow ^{57}\text{Co}$  の反応を用いた。これらのターゲット, Monitor foil と Al 吸収板を用いて所定の陽子エネルギー位置に組みこんだ。ターゲットの枚数は 10~11 枚である。

東大核研のシンクロサイクロトロンより 55 MeV 陽子束により  $0.13\sim 0.27 \mu\text{A}$  で 10~20 時間程度にターゲットを照射した。

化学分離 : 従来の放射化学分析法と著しく異なる点は担体量をほんかに少量用い, 測定試料の作製法を変更したことである。分離精製は Zn, Rb, Sn, Y, Mo, Pd, Cd, Te, Cs, Ba, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Tb, および  $\text{Np}$ ,  $\text{U}$  の 19 元素について行った。方法としては大部分をイオン交換法で行い, 補助的に沈殿法, 溶媒抽出法を加えた。

上記諸元素のうち希土類元素, アルカリ土類元素, アルカリ金属元素については全操作を通じて定量的に分離し, 化学収率の補正を加えていない。ガラス壁などの吸着を防ぐ目的で  $20 \mu\text{g}$  程度の担体を加えた。完全に無担体の  $^{155}\text{Eu}$  については同等な内容の操作を行った場合の損失は 0.1% 程度であることはすでに確かめられている<sup>2)</sup>。また別に試料をろ過し放射能をもつ試料を用意してパイロットとして用い, 所定の条件を確認して同一の操作を試料に対して実施した。さらに分離操作の各段階において試料中の目的核種の損失を最大限 0.3% 以下にとどめるようにした。全損失率は 1% 以下と考えてよい。

他の元素については多少とも沈殿法が加わるが, 著しい吸着が確認されているので,  $12\sim 50 \mu\text{g}$  の担体を加え, 後に測定試料もしくは測定試料作製時に分取した部分について, 不-

ラジオグラフ法で化学収率を決定する方法を採用した。Znは不純物として混入するが<sup>65</sup>Znと、担体のない<sup>64</sup>Npに対しては<sup>237</sup>Npとそれぞれ chemical yield monitor として加えた。

解体したパイロットの core および backing の Al をくち取りとり、 $U_3O_8$  とともに上記の担体など、および少量の HCl とふくむ 8N HNO<sub>3</sub> 中に落とし静かに溶解する。Al ホルダークに附着、あるいは少量の  $U_3O_8$  は別に処理して前記の溶液に加える。この溶液にフッ素を添加して分層および精製を行う。

a) 分層 陽イオン交換による分層は本田、佐々木らの発展させた方法<sup>3)</sup>と多少変更して用いた。その詳細についてはさきに本討論会において報告した<sup>4)</sup>。

b) 精製 分層した各フラクションから各元素を精製する。初期の研究結果は東大核研共同利用報告書<sup>5)</sup>として提出したが、その後、成果を含めた精製法の概要はつぎのとおりである。

$U, Np$  についてはすでに本討論会において報告した<sup>6)</sup>。

$Pd, Cd, Zn$  については高純度放射性同位元素の製造を目的とした方法<sup>7)</sup>とすることが、もしくは一部変更したものを採用した。

$Cs, Rb$  には Zn を除去した後には  $^{90}Sr$  と共存している。HR-1N HCl で Al を洗って他を溶解、ついで NH<sub>2</sub>R-酢酸アミドで  $^{90}Sr$  を除去した。この溶液で溶解した  $Cs, Rb$  は蒸発乾固してから HR に吸着させ 0.6N HCl で相互分離を行った。

Te は 1N HCl 程度の溶液から Cu はくち取り出す。洗浄後 HNO<sub>3</sub> に溶解、HCl 溶液に換えて HR で Cu を残して Te を溶解する<sup>8)</sup>。

希土類元素は塩化物に変え NH<sub>2</sub>R に吸着、0.3M HB-NH<sub>2</sub>B (7:3) 溶液で Y, Tb を、0.5M 同溶液で Eu, Sm, Pm を、0.25M H<sub>3</sub>Cit-(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HClit (7.5:2.5) 溶液で Nd を、同 (4:1) 溶液で Pr, Ce 混合物を溶解する。Tb のみは同一の操作とくりかえし、tailing として混入する Y を除去する。分離工程に溶解した Pr, Ce は <sup>143</sup>Ce の崩壊を待つて 0.25M H<sub>3</sub>Cit-(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HClit (7:3) 溶液で分離する。何れも <sup>155</sup>Eu の製造<sup>9)</sup>と類似の方法で有機酸を除去する。

Ba, Sr, Mo については従来の方法に準ずるもので背界する。

標準試料の作製 : パイロットとして用いた <sup>238</sup>U (p: xnf), <sup>235</sup>U (n: f) 反応試料から分離した試料と標準試料の作製に用いた。しかし 2 種以上の核種を含む元素の場合には、他の適当な反応、(p, xn), (n, γ), (n, p) などに、さきから核種別に純度の高い、十分に放射能の高い試料を作製した。

これらの試料の一部を採取して 4π には 4πβ-γ 測定により放射能濃度を求めた。同時に採取した他の一部をフッ素に示す各測定試料と全く同一の形状に標準試料を作製して許容効率と算出した。

測定試料の作製 : 大部分の測定試料は放射能測定ホルダークに貼ったマイラー膜の裏側に、上記述べた方法で精製した試料溶液を全量移すか、もしくは一部を秤量して移した。溶液を乾燥した後、セロファンテープでその上を覆ひ、マイラー側から β 線の測定を行った。

生成量が少い元素では金と蒸着して通常γ検数用不レゲーも使用した。このときにも長期にわたる崩壊曲線を追跡する必要からマイラー膜を換えた。

このほかPdはNi-ジメチルグリオキシルと共沈させ、Eu, Smの一部はNd<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>と共沈させ常法に近い方法で測定試料を製作した。またNpの一部は白金板上に乾固加熱して、Pmの一部は糊入りシリコン製管靴中でNd(OH)<sub>3</sub>と共沈、遠心沈降させて測定試料とした。

測定：期りかにβ測定に不利であるような一部元素を除いてはβ線、γ線を双方について測定した。β測定には端窓型ガスフロー比例計数管を用い、<sup>137</sup>Cs, <sup>90</sup>Sr標準線源により毎日1回フラット特性を検査、校正した。原則として1半減期につき1回以上上記割合で上記各試料の崩壊を追跡した。γ測定には3"×3" NaI検出器とTMC波高解析器を用いた。

結果：現在測定進行中で解析を行う段階に至っている。データの解析整理を終った時点においてはその結果のさらなる予定である。

- 1)  $E_p$  12~55 MeV のおける上記の核種についての励起関数をもとめられる。またある陽子エネルギーにおけるはみ満足すべき質量数-核分裂収率曲線がえられるから、これを積分するとにより核分裂反応断面積がえられる。
- 2) 質量数-核分裂収率曲線が十分好まれる領域では、その陽子エネルギーにおける全平均中性子放出数をもとめられる。もしもデータの精度が十分高ければある陽子エネルギーにおける平均中性子放出数の質量数による変化を算出できる可能性がある。

### 参考文献

- 1.) H.G. Hicks, P.C. Stevenson et al.: Phys. Rev, 100, 1284 (1955); H.G. Hicks, R.S. Gillett et al.: Phys. Rev, 100, 1286 (1955); P.C. Stevenson, H.G. Hicks et al.: Phys. Rev, 111, 886 (1958).
- 2.) 夏目, 佐藤: 第7回放射化学討論会(広島)講演要旨集(1965) p. 23
- 3.) N. Saito, T. Kiba & K. Kimura: P/1323, Proc. Intern. Conf. Peaceful Uses Atomic Energy, Genève, 1958, 27, 198 (1958)
- 4.) 夏目, 森岡, 竹内: 第7回放射化学討論会(仙台)講演要旨集(1963) p. 7.
- 5.) 夏目, 天野, 竹腰ほか: 東大核研第7回FM共同利用報告書 No. 12 (1965).
- 6.) 物井: 第8回放射化学討論会(大阪)講演要旨集(1964) p. 165  
梅沢: 第7回放射化学討論会(仙台)講演要旨集(1963) p. 14
- 7.) 夏目, 梅沢, 市川ほか: 第6回日本アイソトープ会議報文集, (東京) A/c-8 (1964)
- 8.) 梅沢, 岡下: 未発表(日本特許出願中).
- 9.) 夏目, 佐藤: 第8回放射化学討論会(大阪)講演要旨集(1964) p. 85.  
夏目, 梅沢ほか: 第6回日本アイソトープ会議報文集, (東京) A/c-7 (1964)

日本原子力研究所

○梅沢弘一, 馬場澄子, 天野怒, 夏目晴夫

Th, U, Puなど重い核の低励起エネルギーでの核分裂, すなわち, 熱中性子による核分裂, 14 MeV 中性子による核分裂, または10~20 MeV程度のγ線による核分裂などにおいては, ある一定の質量の核分裂片のうち, 最も多く生成する核種の原子番号,  $Z_p$ , は, ほぼ Equal Charge Displacement (ECD, 電荷等差分布) にしたがう<sup>1)</sup> ことがわかっていいる。しかし, 照射粒子のエネルギーが数十 MeV あるいはそれ以上になると,  $Z_p$  は ECD よりは Unchanged Charge Distribution (UCD, 不変電荷分布) によくあうという結果が報告されている。したがって照射粒子のエネルギーが, 10 MeV 程度から 50 MeV 程度まで増大する範囲においては, ECD によくあうものから UCD によくあうものへの変化が観察されると予想される。

また, ある質量の核分裂片について, 生成率と原子番号との関係を表す核電荷分布曲線は, ある一定の励起エネルギーでは, ひとつのガウス分布でよく表せることが報告されている。<sup>2)</sup> しかし, これは限られた質量範囲の核分裂生成物の測定から得られた結果であるので, より広い質量範囲にわたる核分裂生成物について測定することによって, 核電荷分布の質量依存性を検討することができる。

演者らは, 12~55 MeV のエネルギーの陽子によって, <sup>238</sup>U ターゲットを照射し, イオン交換分離法によって, 遮蔽核種である <sup>86</sup>Rb, <sup>134</sup>Cs, <sup>136</sup>Cs, <sup>140</sup>Pm, <sup>154</sup>Eu および <sup>160</sup>Tb を放射化学分析し, それらの独立核分裂収率を測定することを試みた。遮蔽核種は親核種の崩壊によって生成することはないので, 測定された収率をそのまま, 核分裂によって直接生成したもので, すなわち, 独立核分裂収率とすることができる。

<sup>86</sup>Rb と <sup>160</sup>Tb は PR ガスを用いた端面型比例計数管で測定し, 他の核種は NaI(Tl) シンチレータを用いたγ線スペクトロメトリで測定した。<sup>134</sup>Cs と <sup>154</sup>Eu は, これらと共存する <sup>136</sup>Cs および <sup>156</sup>Eu が崩壊してしまわないと測定することができない。<sup>86</sup>Rb, <sup>136</sup>Cs, <sup>140</sup>Pm および <sup>160</sup>Tb は検出でき, その収率は, いづれも陽子エネルギーが増すにつれて急速に増大している。これらの絶対測定は目下実施中であるので, それによって, 各核種の部分独立収率 (Fractional independent yield) をもとめ, ECD から UCD へのうつりかわりのエネルギーとの対応, および, 各エネルギーにおける核電荷分布曲線の質量依存性について検討する。

1) Gibson, UCRL-3493, Phys. Rev., 116, 382 (1959), Chu & Michel, UCRL-8926 (1959)

Friedlander et al., Phys. Rev., 122, 1809 (1963)

2) Davies & Yaffe, Can. J. Phys., 41, 762 (1963)

### 3 A 3 12-55 MeV 陽子による $^{238}\text{U}$ の核分裂の粒子放出反応との競争

原 研      ○馬場 澄子 梅沢 弘一 馬場 宏 五藤 博 天野 恕 夏目 晴夫

物理的方法または化学的方法による核分裂反応の研究はこれまで多くの核種について報告されている。しかしながらこれらの研究は核分裂のみに注目されていて、その競争反応である非分裂過程に着目した研究はまれである。物理的方法により非分裂過程を研究するときにはその生成核を直接測定し難いから、放射化学的方法では個々の核種については生成量を求めることができる。そして分裂、非分裂両過程について、これまでに通常おこなわれたような分裂過程の現象のみに着目して行った研究よりも、詳細に立ち入った吟味が可能である。このような意味でわれわれは  $^{238}\text{U}$  を陽子で照射したときの核分裂反応と粒子放出反応との競争過程を研究した。

東大核研サイクロトロンの 55 MeV 陽子ビームで、 $\text{U}_3\text{O}_8$  の stacked target を照射した。陽子エネルギー 12-55 MeV の範囲で、核分裂反応、 $^{238}\text{U}(p, n)^{238}\text{Np}$ ,  $^{238}\text{U}(p, 3n)^{236}\text{Np}$ ,  $^{238}\text{U}(p, 5n)^{234}\text{Np}$ ,  $^{238}\text{U}(p, pn)^{237}\text{U} + ^{238}\text{U}(p, 2p)^{237}\text{Pa} \xrightarrow{\beta^-} ^{237}\text{U}$  反応の励起函数を求めた。それぞれを求めたための化学操作と放射能測定は、すでに報告した方法によった。<sup>1-3)</sup>

この競争過程には、複合核過程と直接過程の寄与が含まれると考えられる。今回はまず前者の寄与を知すために、次のような仮定を置いて、複合核模型による計算を試みた。

1. 複合核がまず形成され、そのうち中性子放出、陽子放出、 $\alpha$ 粒子放出、 $\gamma$ 線放出または核分裂のいずれかの様式により崩壊するとする。
2.  $\gamma$ 線放出以外の過程がエネルギー的に可能な場合には、常にその可能な過程が $\gamma$ 線放出に優先するものとする。エネルギー的に可能な過程が二つ以上存在する場合には、その間の競争は、部分準位幅に比例する確率で起るものとする。
3. 角運動量の影響は無視する。
4. 逆反応の断面積については、black nucleus 近似をもちいる。

以上の仮定に基づいて計算すると、各破砕反応および核分裂反応に対する確率は次のような式であらわされる。

$$p(p; n) = \frac{\Gamma_{n1}(E_{n1}, E_{n1} - B_{\text{min}2})}{\Gamma_{T1}(E')}$$

$$p(p; p'n) = \frac{1}{\Gamma_{T1}(E')} \left[ \int_{E_{p1} - B_{n2} - B_{\text{min}3}}^{E_{p1} - E_{n2}} \frac{\hbar W_{p1}(\epsilon_1) \times \frac{\Gamma_{n2}(E_{p1} - B_{n2} - \epsilon_1, E_{p1} - B_{n2} - B_{\text{min}3} - \epsilon_1) d\epsilon_1}{\Gamma_{T2}(E_{p1} - \epsilon_1)}}{\Gamma_{T1}(E')} \right. \\ \left. + \int_{E_{n1} - B_{p2} - B_{\text{min}3}}^{E_{n1} - B_{p2}} \frac{\hbar W_{n1}(\epsilon_1) \frac{\Gamma_{p2}(E_{n1} - B_{p2} - \epsilon_1, E_{n1} - B_{p2} - B_{\text{min}3} - \epsilon_1) d\epsilon_1}{\Gamma_{T2}(E_{n1} - \epsilon_1)}}{\Gamma_{T1}(E')} \right]$$

$$p(p; 2p) = \frac{1}{\Gamma_1(E')} \int_{E_{p2}-B_{min3}}^{E_{p2}} \hbar W_{p1}(\epsilon_1) \frac{\Gamma_{p2}(E_{p2}-\epsilon_1, E_{p2}-B_{min3}-\epsilon_1) d\epsilon_1}{\Gamma_{T2}(E_{p1}-\epsilon_1)}$$

$$p(p; 3n) = \frac{1}{\Gamma_1(E')} \int_{E_{n3}-B_{min4}}^{E_{n3}} \frac{\hbar W_{n1}(\epsilon_1)}{\Gamma_{T2}(E_{n1}-\epsilon_1)} \int_{E_{n3}-B_{min4}-\epsilon_1}^{E_{n3}-\epsilon_1} \hbar W(\epsilon_2) X \frac{\Gamma_{n3}(E_{n3}-\epsilon_1-\epsilon_2, E_{n3}-B_{min4}-\epsilon_1-\epsilon_2) d\epsilon_2 d\epsilon_1}{\Gamma_{T3}(E_{n2}-\epsilon_1-\epsilon_2)}$$

$$p(p; 5n) = \frac{1}{\Gamma_1(E')} \int_{E_{n5}-B_{min6}}^{E_{n5}} \frac{\hbar W_{n1}(\epsilon_1)}{\Gamma_{T2}(E_{n1}-\epsilon_1)} \int_{E_{n5}-B_{min6}-\epsilon_1}^{E_{n5}-\epsilon_1} \frac{\hbar W_{n2}(\epsilon_2)}{\Gamma_{T3}(E_{n2}-\epsilon_1-\epsilon_2)} \int_{E_{n5}-B_{min6}-\epsilon_1-\epsilon_2}^{E_{n5}-\epsilon_1-\epsilon_2} \frac{\hbar W_{n3}(\epsilon_3)}{\Gamma_{T4}(E_{n3}-\epsilon_1-\epsilon_2-\epsilon_3)} \\ \times \int_{E_{n5}-B_{min6}-\epsilon_1-\epsilon_2-\epsilon_3}^{E_{n5}-\epsilon_1-\epsilon_2-\epsilon_3} \hbar W_{n4}(\epsilon_4) X \frac{\Gamma_{n5}(E_{n5}-\epsilon_1-\epsilon_2-\epsilon_3-\epsilon_4, E_{n5}-B_{min6}-\epsilon_1-\epsilon_2-\epsilon_3-\epsilon_4)}{\Gamma_{T5}(E_{n4}-\epsilon_1-\epsilon_2-\epsilon_3-\epsilon_4)}$$

$$\times d\epsilon_4 d\epsilon_3 d\epsilon_2 d\epsilon_1$$

更に、核分裂の確率は次のような各段階での核分裂の確率の和で与えられる。

$$p(p; f) = \frac{\Gamma_{f1}(E')}{\Gamma_{T1}(E')}$$

$$p(p; 1nf) = \frac{1}{\Gamma_{T1}(E')} \int_0^{E_{n1}-B_f'} \hbar W_{n1}(\epsilon_1) \cdot \frac{\Gamma_{f2}(E_{n1}-B_f'-\epsilon_1) d\epsilon_1}{\Gamma_{T2}(E_{n1}-\epsilon_1)}$$

$$p(p; 2pf) = \frac{1}{\Gamma_{T1}(E')} \int_0^{E_{p1}-B_f'} \hbar W_{p1}(\epsilon_1) \cdot \frac{\Gamma_{f2}(E_{p1}-B_f'-\epsilon_1) d\epsilon_1}{\Gamma_{T2}(E_{p1}-\epsilon_1)}$$

$$p(p; 2nff) = \frac{1}{\Gamma_{T1}(E')} \int_0^{E_{n2}-B_f'} \frac{\hbar W_{n1}(\epsilon_1)}{\Gamma_{T2}(E_{n1}-\epsilon_1)} \int_0^{E_{n2}-B_f'-\epsilon_1} \frac{\hbar W_{n2}(\epsilon_2) \cdot \Gamma_{f3}(E_{n2}-B_f'-\epsilon_1-\epsilon_2) d\epsilon_2 d\epsilon_1}{\Gamma_{T3}(E_{n2}-\epsilon_1-\epsilon_2)}$$

等々……

これらの確率に複合核形成断面積 $\sigma_c(E)$ をかけたものは、それぞれの反応断面積を与える。ここで $\Gamma_c(E)$ 、 $\Gamma_{nc}(E)$ 、 $\Gamma_{pc}(E)$ は、それぞれ核 $i$ の励起エネルギー $E'$ に於ける核分裂、中性子放出および陽子放出に対する部分断面積であり、 $\Gamma_c(E)$ はBohr-Wheelerによって与えられ<sup>4)</sup>、 $\Gamma_{nc}(E)$ はWeisskopfによって与えられている<sup>5)</sup>。 $\Gamma_{pc}(E)$ は被積分函数にクーロン障壁に対す透過因子が含まれていることを除けば $\Gamma_{nc}(E)$ と同じ型に存る。また $\Gamma_c(E)$ は、核 $i$ のすべての崩壊様式に対する部分断面積の和である。更に $W_{nc}(\epsilon_1)$ 、 $W_{pc}(\epsilon_2)$ 、 $\Gamma_{nc}(E_1, E_2)$  および $\Gamma_{pc}(E_1, E_2)$  は次の式で定義される量である。

$$W_{nc}(\epsilon_1) = \frac{-d\Gamma_c(E_{n1}-B_{nc}-\epsilon_1)}{d\epsilon_1}$$

$$W_{p_i}(t_i) = -\frac{d \Gamma_{p_i}(E'_{p_i-1} - B_{p_i} - t_i)}{d t_i}$$

$$\Gamma_{n_i}(E_1, E_2) = \Gamma_{n_i}(E_1) - \Gamma_{n_i}(E_2)$$

$$\Gamma_{p_i}(E_1, E_2) = \Gamma_{p_i}(E_1) - \Gamma_{p_i}(E_2)$$

ここで  $E'$  は実効励起エネルギー  $-E - \Delta$  であり、 $B_{n_i}$ 、 $B_{p_i}$  および  $B_{f_i}$  はそれぞれ核  $i$  の実効中性子結合エネルギー  $-B_{n_i} + \Delta_i$ 、陽子結合エネルギー  $-B_{p_i} + \Delta_i$  および核分裂障壁  $B_{f_i} + \Delta_i$  である。又  $E_{n_i} = E' - \sum_{f=1}^i B_{n_f}$ 、 $E_{p_i} = E' - \sum_{f=1}^i B_{p_f}$  であり、特別な場合として  $E_{n_0} = E_{p_0} = E'$  と定義する。なお、 $\Delta$  は複合核形成の際の、又  $\Delta_i$  は核  $i$  の残留核に対する pairing 並びに shell correction である。

適当な数値を用いてこれらの式について計算し、各反応の断面積を求める予定である。計算と実験結果を比較することにより、分裂時の核の形について議論し得ると期待している。

- 註 1) 梅沢：才7回放射化学討論会  
 2) 物井： 8           "  
 3) 夏目他： 10       "  
 4) N. Bohr and J. A. Wheeler, Phys. Rev. 56, 426 (1939)  
 5) V. F. Weisskopf, Phys. Rev. 52, 295 (1937)

原研.

石森 富太郎, 〇星 三子男.

昨年の本討論会において、核分裂反応における fission-yield  $Y$  と、分裂片一対の全運動エネルギー  $E_K^T$  の間の関係と二荷電球モデルを採用して説明した。

今回は新しい実験値をとって、これらの間の関係式を検討した。得られた定数の意義を研究するため、 $\alpha$ -崩壊にも同様のモデルを適用してみた。

二荷電球モデルによつて、 $E_K^T$  と  $Y$  との間には

$$E_K^T = \alpha E_c + \beta [\log Y + 0.759] \quad \text{①} \quad (T=T', E_c = \frac{Z_1 \cdot Z_2}{Y_1 + Y_2}, \alpha, \beta \text{ は定数})$$

の関係式が得られ、この式に実験から求められている  $E_K^T$ ,  $Y$  を代入し、 $\alpha$ ,  $\beta$  の値を決定した。その結果、 $\alpha = 0.53$ ,  $\beta = 10.7$  が最適値であつたことは、昨年度の討論会で述べた。

H. W. Schmitt らが、新しい  $E_K^T$  の実験値を出しているのをごとくに従つて、同様に  $\alpha$ ,  $\beta$  を決定すると  $\alpha = 0.52$ ,  $\beta = 8.8$  となり、 $\alpha$ ,  $\beta$  とくに  $\alpha$  は殆んど変化がない。これらの定数の意義を調べるために、 $\alpha$ -崩壊と考へて同様のモデルを適用すると、式①にアノログスな式は以下の考へ方によつて②, ④のようになる。

$\alpha$ -崩壊の崩壊定数と崩壊エネルギーの間にアレウス式が適用できるとすると、

$$\lambda = A e^{-\frac{\Delta E}{T}} = \frac{0.693}{T} \quad \text{②}$$

いま定数  $\alpha$ ,  $\beta$  を前述のような考へ方によつて更に式を変形すると、

$$\Delta E = (\alpha \frac{Z_1 \cdot Z_2}{Y_1 + Y_2} - E_T) \quad \text{③}, \quad \log T = \frac{1}{\gamma} \{ \alpha \frac{Z_1 \cdot Z_2}{Y_1 + Y_2} - E_T \} + \gamma \quad \text{④} \quad \text{となる。}$$

ここで、 $T$ ;  $\alpha$ -崩壊の半減期,  $\gamma$ ;  $\alpha$ -崩壊後生成する核種の半径,  $r_\alpha$ ;  $^4\text{He}$  の半径,

$Z$ ;  $\alpha$ -崩壊後の核種の核電荷,  $Z_\alpha$ ;  $^4\text{He}$  の核電荷,  $E_T$ ;  $\alpha$ -崩壊のエネルギー。

②と④式から  $\gamma$  は主に  $A$  に起因するものであるから、非常に接近した質量数と核電荷とを有する核種間では、等しいと仮定して④式を変形すれば、 $T_1$ ,  $T_2$  の半減期ととも核種間の関係は、 $\log T_1 - \log T_2 = \frac{1}{\gamma} \{ (\alpha \frac{Z_1 \cdot Z_2}{Y_1 + Y_2} - E_{T1}) - (\alpha \frac{Z_1 \cdot Z_2}{Y_2 + Y_2} - E_{T2}) \}$  ⑤ が成立する。

$\alpha$  値に核分裂現象において最適値として得られた 0.525 を⑤式に代入し、 $\gamma$  が等しいと仮定できる核種群を作つて、 $\beta$  の値を求めた。得られた  $\beta$  の値を質量数の関数としてプロットし、それらの関係を調べたら、単純な一次関数として表現できた。

以上のように算出された  $\alpha$ ,  $\beta$  の値、関係式を④式に代入し、最後に  $\gamma$  の変化を追つてみた。 $\gamma$  値の質量数依存性は、 $\beta$  値と同じく質量数とプロットすると直線関係が得られ、一次関数で示されることがあつた。

このように、 $\alpha$ -崩壊に対して二荷電球モデルから導かれる式での  $\alpha$  値に、核分裂における同様のモデルから得られた  $\alpha = 0.525$  の値をアノログスに与へても、 $\beta$ ,  $\gamma$  とも比較的簡単な質量数の関数として表わされ極端に奇妙なことはおこらなかつた。これから判断して、0.525 の値には、何か意味があるように考へられる。



原 研

馬 場 宏

ラジウムより軽い原子核に誘起される対称核分裂は、それより重い原子核に認められる非対称核分裂と本質的に異なる性質のものであると思われる。このことは多くの実験事実によって確かめられ、又理論的にもラジウム近くを境にして二つの異なる核分裂の族が存在することが示された。この報告ではこの対称核分裂がラジウムのように軽い核に認められる可能性を調べた。液滴模型によると核分裂パラメーター  $x$  が 0.394 より小さい時には対称核分裂が姿を消すことが予言される。このパラメーターは核のクーロン・エネルギーをその表面エネルギーで割ったもので与えられ、これは又核の電荷  $Z$  と質量  $A$  の次のような組み合わせ  $(Z^2/A)/48.4$  に等しい。境界領域に於ける対称核分裂の検出は極めて難しいことが予測されるので、 $x$  値が 0.394 より若干大きく対称核分裂が比較的容易に検出されると期待されるインジウムを最初に取り上げた。しかる後対称核分裂が姿を消す限界点を見出すべくより軽い核を調べた。

取り上げた核種は In, Ag 及び Rh で、いずれも天然の同位体存在比のものであった。銀とインジウムはハーヴァード大学のサイクロトロンにより 60, 100 及び 140 Mev でプロトン照射し、ラジウムは 100 及び 140 Mev で照射した。核分裂断面積が極端に小さいことが予想されるので 150 mg/cm<sup>2</sup> 程度の厚いターゲットを用いた。照射したターゲットは王水又は濃硝酸に溶解して担体を加えたのち、いくつかの元素を化学的に分離した。化学操作としては標準の分離操作<sup>1)</sup>を我々の目的に適するように修正したものをを用いた。分離の対称になった元素はターゲット核が対称核分裂を起した場合に生成されるべき Ca, Sc, Mn, Fe, Co, Ni, Cu 及び Zn であった。二三の場合には Cr と Sr が追加された。放射化学的に精製された各元素を含む溶液は沈澱に変えてろ過し厚紙にマウントして放射能測定用の試料とした。放射性核種の同定ならびに生成量の定量はガス・フロー型比例計数管による  $\beta$  線測定と 4" x 4"  $\phi$  NaI(Tl) クリスタルを 256 チャンネル波高分析器に連結して行った  $\gamma$  線測定によった。照射の際のビーム・モニターとして  $^{27}\text{Al}(p, 3pn)^{24}\text{Na}$  及び  $^{65}\text{Cu}(p, pn)^{64}\text{Cu}$  の二つの核反応を用いた。前者はすべての陽子エネルギーに対して用い、後者は 60 Mev の陽子ビームに対して利用した。しかしターゲットとしてインジウム箔を用いた場合以外はモニターのアライメントが不正確であり又ターゲット厚みの均一性も良くないので得られた断面積の絶対値には信頼性があまりないが、同一ターゲット、同一エネルギーでの二回以上のビーム・モニタリングの結果は因子 2 以内に誤差がおさまると思われる。いずれにしろ断面積の絶対値を求めることは一義的には必要でなく、相対値だけが問題となる。そのための内部基準核種として  $^{55}\text{Co}$  を選んだ。予想される核分裂反応断面積が極めて小さいことから、不純物として含まれる Fe, Ni 及び Cu の破砕反応生成物の寄与を調べる必要があった。そのため照

射直前の状態におけるターゲット物質中のこれら不純物の量を比色法により定量した結果を用いて破碎反応の収率を計算し、実験的に求めた値と比較した。破碎反応の断面積としては Rudstam の報文<sup>2)</sup>を利用して推定したものを用いた。その結果、不純物の量が 10 ppm の程度を越えないならば、不純物からの寄与を除いても尙有意の差が認められることが確かめられた。

対称核分裂が実際にこれら中位の重さの核で起っていることを確かめるためには、実験的に求められた各生成核種の収率にいわゆる核電荷分布に対する補正をほどこして total chain yields を求めなければならない。核電荷分布はガウス分布曲線で表わされるものとし、その際定めるべき3つのパラメーターのうち与えられた質量をもつ核分裂破片の取るべき核電荷の最確値はいわゆる均一核電荷分布 (uniform charge distribution) の仮定に基づいて計算することにした。残りの2つのパラメーター即ち実際に核分裂を起こす核の質量と核電荷分布の半値巾は、次の3つの要請を出来得る限り充すように定められた。第一の要請は "同重核種の収率から求めた total chain yields は等しくなること" であり、第二に "隣り合う核種の収率から求められた total chain yields は滑らかな曲線の上に乗らなければならないこと" であり、第三に "こうして求められた質量分布曲線に対称核分裂に基づくピークがもし認められるならば、そのピークの位置は先に選んだ核分裂核の質量の半分以上であるべきこと" であった。このようにして求めた total chain yields から質量分布曲線を求めた結果、インジウムと銀の場合には対称核分裂に基づくと思われるピークが認められた。このピークは入射陽子のエネルギーが増加するにつれて絶対値が増加すると共に、巾が広がる傾向が認められる。又同じ陽子エネルギーに対するピークはインジウムから銀に移ると拡がり、ロジウムに移ると全く認め難くなるという結果を得た。このことは、インジウムと銀に認められた対称核分裂はロジウムには存在しなかったか、あるいは少くとも生成したパラジウム核 ( $x \approx 0.42$ ) が対称核分裂の限界点に非常に近くそのため核分裂に由来するピークが破碎反応によるバック・グラウンドの中にかくされてしまうためと思われる。

最後に対称核分裂の静的模型に基づく計算を行い実験と比較した。

1) 例えば W.W. Meinke, U. S. Atomic Energy Commission Report AEC-D-2738(1949);

"Radiochemical Research Council, Committee on Nuclear Science 等を参照

2) G. Rudstam, "Spallation of Medium Elements." Uppsala 1956.

阪府放中研

○松村 隆, 石山稔雄, 真室哲雄

目的：イオン交換容量が大きく焼却減容可能で、かつ低廉なイオン交換体を開発するためにフミン酸に着目し、その交換特性を調べた。

実験：①フミン酸の調整 オートクレープ内に天北藤田炭、水および触媒として $H_2SO_4$ 、 $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ を加え、 $105^\circ$ で6時間酸素酸化した。反応後固液分離し固形物を十分水洗乾燥して湿式酸化炭を得た。この湿式酸化炭に約10倍量の1% NaOHを加え、ときどきかく拌しながら24時間放置した。その後遠心分離し、アルカリ抽出液に希酸塩を加えて $PH 0.8$ に調整した。生じた沈殿をろ過、乾燥、水洗した後エタノール洗浄し、水、アルコール不溶のフミン酸を得た。収量は約60%であつた。

②バッチ試験 RIを含む試料水20 mlにフミン酸100 mgを加えて24時間振とうした後、ろ過または遠心分離し、原液およびろ液の比放射能から分配係数を求めた。

③カラム試験 直径10 mm、長さ500 mmのカラムにフミン酸2~3 gを充填し、 $^{137}Cs$ 、 $^{89}Sr$ および $^{60}Co$ を含む試料溶液を10~20 ml/hr/gで通水し、通水量容積比と吸着率を調べた。

結果：使用したフミン酸は $O=48.31\%$ 、 $H=4.29\%$ 、 $N=1.07\%$ で灰分は6.0%であつた。また、 $1N-(CH_3COO)_2Ca$ および $0.25N-Ba(OH)_2$ を用いて測定したカルボキシル基および全酸基はそれぞれ1.92および5.12 meq/gであつた。KBr法で赤外吸収スペクトルを測定した結果、水素結合をしたOH基に起因する $2.9\mu$ の吸収、カルボキシル基に起因する $5.8\sim 5.9\mu$ の吸収が認められた。X線回析ではBragg角 $2\theta$   $250^\circ$ 付近に幅広い吸収が認められた。これらの結果から、本フミン酸は芳香核のまわりに比較的多くの側鎖をもつ Phenolic-Carboxylic樹脂のような構造をもつものと考えられる。

バッチ試験の結果得られた分配係数は第1表のとおりであつた。 $^{60}Co$ 、 $^{89}Sr$ の方が $^{137}Cs$ のそれよりも大きい値が得られた。またNaイオンが共存する場合の吸着率は第1図のとおりであつた。 $^{89}Sr$ や $^{137}Cs$ に比べて $^{60}Co$ は比較的Naイオンの影響を受けにくい。

カラム試験の結果<sup>(1)</sup>、 $^{60}Co$ 、 $^{89}Sr$ は $^{137}Cs$ に比べてかなり良く捕集されることが判明した。すなわち、 $^{60}Co$ 、 $^{89}Sr$ をそれぞれ水道水(塩類濃度約50 ppm)に希釈して通水した場合には通水量容積比が800~1000においても流出液に放射能を認めなかつた。Naイオンが共存する場合の $^{60}Co$ の除去率は第2図のとおりであつた。Naイオンの濃度が高くなると通水量の増加に伴つて吸着率も増大した。

むすび：フミン酸は Phenolic-Carboxylic樹脂としての性質とキレート形成の2つ作用

をもつと考えられ、RIをかなり良く捕集することができる。

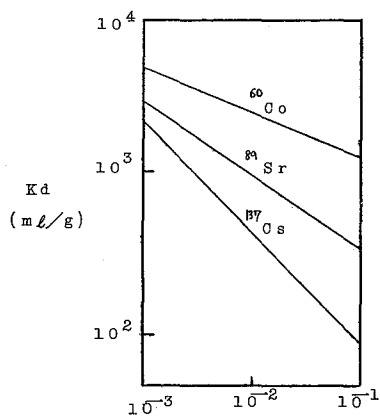
文献

① 松村 隆, 石山 稔雄, 真室 哲雄: 第7回日本アイソトープ会議報文集, A/W8 (1966)

第 1 表  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{89}\text{Sr}$ ,  $^{137}\text{Cs}$  の Kd 値

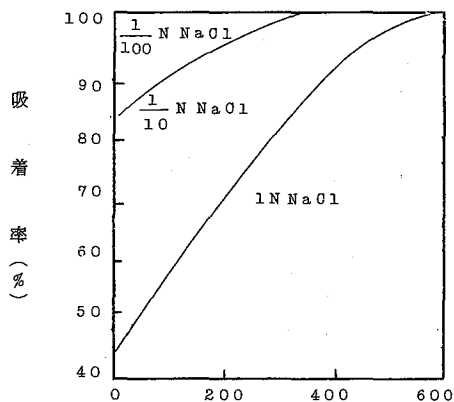
濃 度 (N)	$\text{Co}$				$\text{Sr}$				$\text{Cs}$			
	0 米 f	$10^{-5}$	$10^{-4}$	$10^{-3}$	0 f	$10^{-5}$	$10^{-4}$	$10^{-3}$	0 f	$10^{-5}$	$10^{-4}$	$10^{-3}$
H 一 型	$1.2 \times 10^4$	$6.2 \times 10^3$	$6.0 \times 10^3$	$1.3 \times 10^3$	$10^4$	$1.2 \times 10^4$	$10^4$	$0.2 \times 10^4$	$10^3$	$4.4 \times 10^2$	$5.4 \times 10^2$	$2 \times 10^2$
フ ミ ン 酸	$10^4$	$10^3$	$10^3$	$10^3$	$10^4$	$10^4$	$10^4$	$10^4$	$10^3$	$10^2$	$10^2$	$10^2$

米 Of Carrier free



N--NaOH

第 1 図 NaOH 溶液中の  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{89}\text{Sr}$ ,  $^{137}\text{Cs}$  の Kd 値



通水量容積比

第 2 図  $^{60}\text{Co}$  の吸着率

原 石 井

小、木 義 成

酢酸、クエン酸溶液中の希土類元素のアマルガム化は、Eu, Sm, Ybなどでは、容易であるが、La, Ce, Prなどでは、困難である。本実験では、上記の通り比較的アマルガムになりにくいセリウムについて、その希薄溶液でアマルガム化の実験を行った結果、無担体セリウムは、ほぼ完全にアマルガム中に析出したことが明らかになつたので、その結果について報告する。

実験・アルカリ金属アマルガムの調製 LiCl・NaCl・KClの水溶液を1mlの水銀に対し、一定の条件で電解して調製した。そのアルカリ金属の濃度は、それぞれリチウムアマルガムで、0.05%、ナトリウムアマルガムで0.2%、カリウムアマルガムで0.3%程度である。試料溶液 無担体Ce-144 硝酸溶液を蒸発乾固し、つぎに酢酸を加えて蒸発乾固したのち、クエン酸にヒカシ、stock solutionとした。この一滴を別にも調製した。2mlのクエン酸アルカリ溶液に加え、pHを約8にし、電解に使用した。クエン酸アルカリ溶液は、クエン酸溶液に、LiOH・NaOH・KOHの溶液を加えて調製した。電解 電解槽には、コック付きガラス管(直径15mm)を、陰極には、1mlのアルカリ金属アマルガムを、陽極には、白金線を用いた。電解は、室温で電解液を攪拌しながら一定時間行った。陰極電位は、飽和甘汞電極に対し一定に制御した場合と、しほの場合について検討した。測定 放射能の測定は、well type NaI(Tl)シンチレーションカウンタで行い、電解(主としてアマルガム還元)前後の試料溶液の放射能の差から、アマルガムへのセリウムの析出率を求めた。アマルガム還元 電解を行わず、アルカリ金属アマルガムと反応させることにより、酢酸、クエン酸溶液中のセリウムの還元について検討した。

結果・考察 実験結果を第1表に示める。クエン酸リチウム—リチウムアマルガムからでは、電解を行わなくても、セリウムはほぼ析出するが、電解を行えば効果が大きい。また陰極電位を $-2.4 \sim -2.5$  V vs. S.C.E. に制御した場合と、しほの場合とでは差は認められなかつた。

セリウムの析出に最大の影響を及ぼすのは、クエン酸リチウムの濃度であり、その結果を第1図に示める。クエン酸リチウムの濃度が0.1M以下では、1時間の電解で90%以上のセリウムが析出するのに対し、その濃度が増加するにつれて析出率は減少し、1.4Mでは、20%程度しか析出しない。このクエン酸塩の濃度の影響は、サマリウム、プロメチウムなどの場合にも同様の現象が報告されてゐる。

一方、クエン酸ナトリウム—ナトリウムアマルガム、クエン酸カリウム—カリウムアマルガムでは、セリウムの析出は、認められなかつた。このリチウム系とナトリウム系・

カリウム系とでの相異は、当然各アマルガムの電位に起因すると考えられる。リチウム系とナトリウム・カリウム系とでの差は、 $\text{pH}$  の変化にも見られる。すなわち、リチウム系では、電解をしていても、アマルガム中のリチウムはとけ出し、電解液の  $\text{pH}$  は増加し、電解後 12~13 の値になる。これに対し、ナトリウム・カリウム系では、電解後の  $\text{pH}$  は 8 から 5~6 へと減少してゐる。しかし、ナトリウム系で電解を15分間の場合には、 $\text{pH}$  が 8 から 12~13 に増加してゐることから、ナトリウム金属が溶けてゐるこゝがわかちが、セリウムの析出は、認められる。これらのことから、 $\text{NaOH}$  と酸アルカリ溶液からセリウムがアマルガム中へ還元され析出するのは、リチウム金属自身による還元の結果であつて電解は、二次的な働きをし、単に析出したセリウムを酸化も防ぐ作用をする程度と考へられる。また、ナトリウムアマルガムでは、 $\text{NaOH}$  と酸アルカリ溶液からセリウムを還元する能力がないと考へられる。

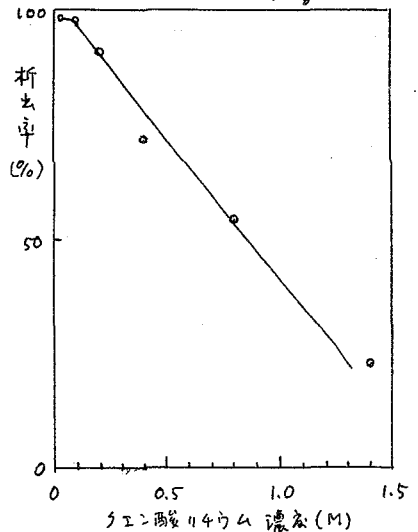
セリウムの酢酸溶液から直接アルカリ金属アマルガムと反応させると、セリウムは、アルカリ金属の種類に關係なく5分ほどの攪拌で完全にアマルガム中に析出するが、 $\text{NaOH}$  溶液からでは、セリウムは析出しにくい。これは、セリウムの酢酸塩が酢酸塩より、安定であるからである。

結論 無担体セリウムは、 $\text{NaOH}$  と酸リチウムの 0.1 M 程度の溶液から、15分間の電解で大部分リチウムアマルガム中に析出する。また、酢酸溶液から、アルカリ金属アマルガムと振り混ぜると、アルカリ金属の種類に關係なく、5分間の短い時間で完全にアマルガム中に析出する。

表1

試料溶液	アマルガム	析出率 (%)	
		電解の場合	平衡の場合
0.1M $\text{NaOH}$ リチウム	$\text{Li-Hg}$	97	84
0.1M $\text{NaOH}$ ナトリウム	$\text{Na-Hg}$	~0	~0
0.1M $\text{NaOH}$ カリウム	$\text{K-Hg}$	~0	—
0.17M 酢酸	$\text{Li-Hg}$	—	~100
0.17M 酢酸	$\text{Na-Hg}$	—	~100
0.17M 酢酸	$\text{K-Hg}$	—	~100
0.15M $\text{NaOH}$	$\text{Li-Hg}$	—	25
0.15M $\text{NaOH}$	$\text{Na-Hg}$	—	4
0.15M $\text{NaOH}$	$\text{K-Hg}$	—	10

表1 図 セリウム析出への  $\text{NaOH}$  と酸リチウムの影響



原研

石森 富太郎・薄羽 美枝

ロジウムの溶媒抽出基礎データは、さきに発表した無機溶媒抽出基礎データ I, II, III (JAERI-1047, 1062, 1106) に記載されていない。昨年、小林義成氏の本討論会で述べられた方法によって調整した  $Rf-105$  が使用可能となったので、表 1 に示した系につきデータを取り、上述データ集の補遺をすることができた。これらのデータを図 1 に示す。一般的にロジウムは抽出されにくい。

同一条件で得られた  $\pm\sigma$  以上の  $\log K_d$  値の標準偏差  $\pm\sigma$  を、いくつかの  $\log K_d$  値領域に対する平均値として  $\log K_d$  に対してプロットすると図 2 を得、 $\log K_d$  の絶対値が大きくなると、 $\pm\sigma$  の値が急増することがわかる。この図から、図 2 の測定値の精度をほぼ知ることができると。また、さらにこの  $\pm\sigma$  値を上記 JAERI-1047, 1062, 1106 のすべての値に対して

与えてよいと思う。当然のことながら、本測定の数値誤差、採試量誤差はこの  $\pm\sigma$  に比べ、はるかに小さい。

表 1 使用した溶媒抽出系

有機溶媒	濃度	希釈剤	水相
TBP	100 %	—	HCl
"	50	トルエン	"
"	25	"	"
"	10	"	"
"	100	—	HNO <sub>3</sub>
"	50	トルエン	"
"	25	"	"
"	10	"	"
"	25	"	"
Isopropyl ether	100	—	HCl
TOPO	5	トルエン	HCl
"	"	"	HNO <sub>3</sub>
DIPK	100	—	HCl
Primen JM-T	10	キツレン	"
Amberlite LA-1	10	"	"
"	"	"	HNO <sub>3</sub>
TIOA	5	"	HCl
"	"	"	HNO <sub>3</sub>
"	10	"	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
"	5	"	"
"	0.1	"	"

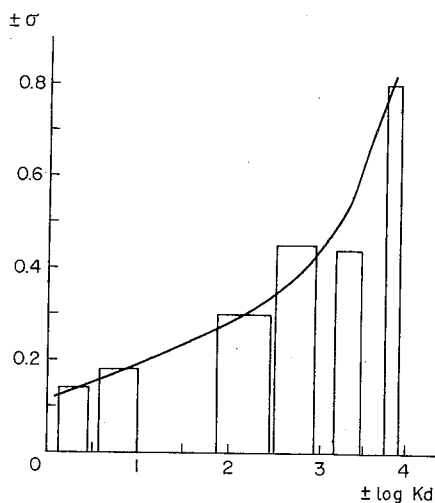
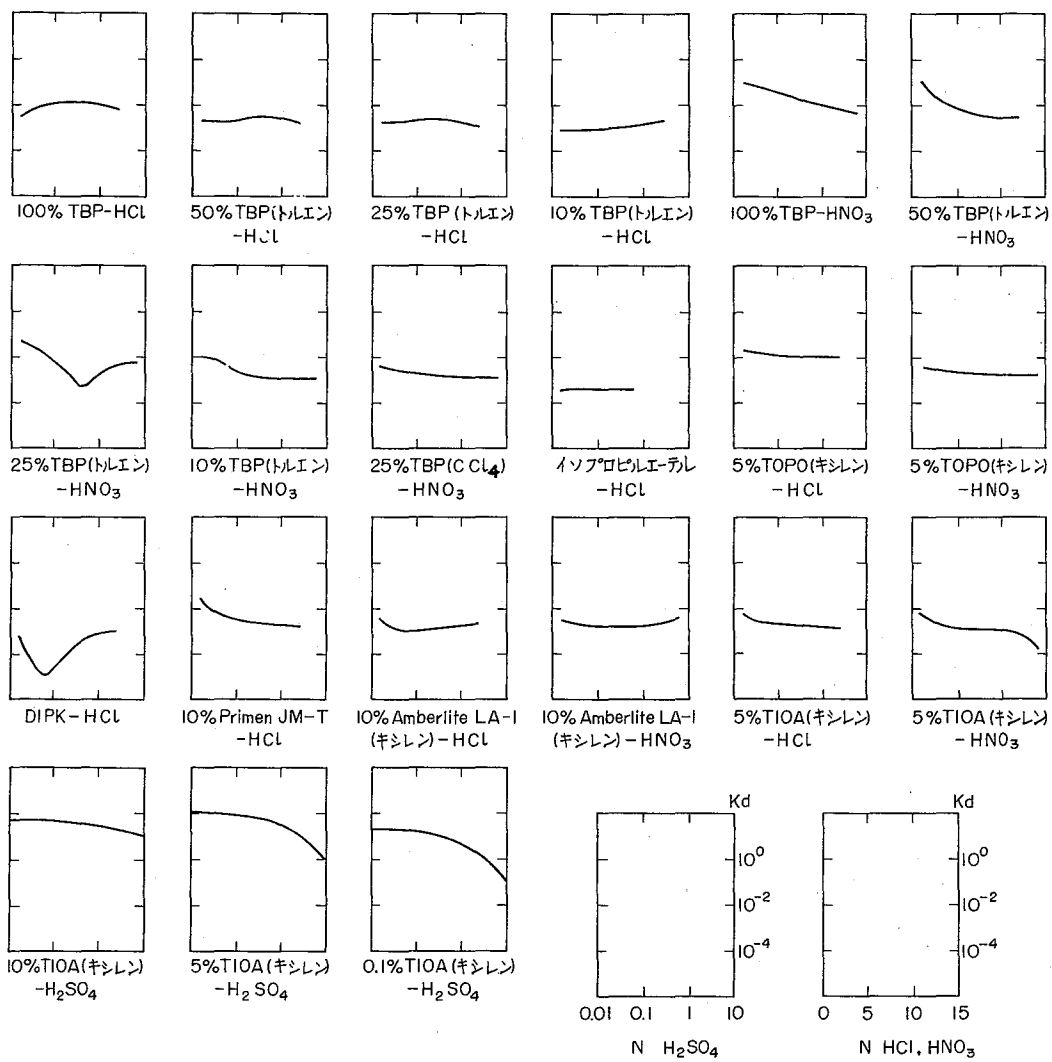
図 2.  $K_d$  値の標準偏差

図1. ロジウム溶媒抽出基礎データ





東北大. 金研.

鈴木進

〇三辻利一

- 1). Pa(IV) の同定法はこれまで、吸収スペクトル法による以外は見つかつた。即ち、塩酸溶液中において Pa(V) を亜鉛アマルガムで還元して、直ちに自記分光光度計で吸収スペクトルをとると、各々、222 m $\mu$ , 263 m $\mu$ , 285 m $\mu$  近傍に極大吸収をもち吸収スペクトルを示す。その中の最大のピークは 285 m $\mu$  にあり、その分子吸光係数は凡そ、1600 である。従つて、吸収スペクトル法による同定法は、 $10^{-3}$ M 程度以上のプロトアクチニウムを必要とするばかりでなく、空気を完全に遮断して、Pa<sup>4+</sup> の吸収スペクトルを迅速にとることが可能な困難である。本研究の目的の一つは、トレーサ濃度で Pa<sup>4+</sup> と Pa<sup>5+</sup> から簡単に迅速に分離識別する方法として、共沈法を用ゐることである。種々の無機沈澱剤を用いて、Pa<sup>4+</sup>, Pa<sup>5+</sup> の共沈を検討した結果、ThF<sub>4</sub>, UF<sub>4</sub> には Pa<sup>4+</sup> は 95% 以上共沈するが、Pa<sup>5+</sup> は全く共沈せず、Pa<sup>4+</sup> と Pa<sup>5+</sup> の定量的分離が可能となつたので、こゝにその一連の結果と共に、ThF<sub>4</sub> への Pa<sup>4+</sup> の共沈挙動を合わせて報告する。
- 2). 実験は自作還元器中において、Th<sup>4+</sup>, <sup>233</sup>Pa<sup>5+</sup>, それに Pa<sup>4+</sup> の保持還元剤として、クロムを含む、弱塩酸溶液をアルゴンガスで十分脱酸素したのち、亜鉛アマルガムで Pa<sup>4+</sup> に還元し、直ちに、これに十分脱酸素した LiF 溶液を添加して、ThF<sub>4</sub> の沈澱を生成させた。ここで、クロムを用いた理由は、亜鉛アマルガムで還元生成する Cr<sup>2+</sup> は Pa<sup>4+</sup> よりも強力な還元剤であるばかりでなく、Cr<sup>2+</sup> は鮮明な青色で、肉眼上、還元反応が起つたことと容易に認知出来るためである。ThF<sub>4</sub> の沈澱生成後は、直ちに、沈澱を含む溶液はポリエチレン試験管に移され、蒸溜ベンゼンで空気を遮断しつつ、遠心分離器により、固相と液相とを分離したのち、井戸型シンチレーションカウンタで各々の  $\gamma$  線を計測した。しかし、ThF<sub>4</sub>, UF<sub>4</sub> に共沈させる場合は、Th, U 各々放射能があるため、TMC, 400チャンネル波高分析器で之られ Pa-233 の  $\gamma$  線スペクトルにより、共沈率を算出した。又、Cr<sup>2+</sup> が沈澱しないようにするため、全て、0.1M 程度の弱酸性下で沈澱は生成された。一方、Pa<sup>5+</sup> の共沈操作は、上記、Pa<sup>4+</sup> の共沈操作で還元部分を省いた操作法により行った。
- 3). はじめに、種々の沈澱剤を用いて共沈率を検討した結果では、LaF<sub>3</sub>, CeF<sub>3</sub> には Pa<sup>4+</sup>, Pa<sup>5+</sup> とともに 90% 以上共沈する。ThF<sub>4</sub>, UF<sub>4</sub> には Pa<sup>4+</sup> は 95% 以上共沈するが、Pa<sup>5+</sup> は全く共沈しなかつた。又、シュウ酸トリウムには Pa<sup>4+</sup> はほぼ 100% 共沈するが、Pa<sup>5+</sup> も 60% 程度共沈した。シュウ酸ランタン、シュウ酸セリウムには Pa<sup>4+</sup>, Pa<sup>5+</sup> とともに共沈する。その他、Th のリン酸塩、次亜リン酸塩、Zr のリン酸塩には、Pa<sup>4+</sup>, Pa<sup>5+</sup> とともに共沈した。その結果、ThF<sub>4</sub>, UF<sub>4</sub> への共沈によつてのみ、Pa<sup>4+</sup> と Pa<sup>5+</sup> の定量的分離が可能であることが判つた。次に、1例として ThF<sub>4</sub> を用いて、Pa<sup>4+</sup> の共沈条件を種々検討した。その結果、F<sup>-</sup> の量を種々変化させると、F<sup>-</sup> の Th<sup>4+</sup> に対する比が、ほぼ 20 で一定の共沈率をえた。それ以下

のF量では共沈は不完全であった。又、共沈担体であるTh量を種々変化させるところ、約10mg以上のTh量で大体一定の共沈率を之ける。一方、保持還元剤としてのクロムの量を $10^2$ Mより漸次減らして行くとき、 $\text{Pa}^{4+}$ への還元は難しくなり、クロムを添加しなかつた場合、 $\text{Pa}$ の共沈はほとんどみられなかつた。これは被還元体のパラトアクトニウムの濃度が $10^3$ Mと極端に薄く、そのため、Zn原子とPa原子の機械的衝突の確率が非常に小さいためと考えられる。以上の結果、 $\text{ThF}_4$ 、 $\text{UF}_4$ 共沈法によるトレーサ濃度における $\text{Pa}^{4+}$ の回収率は確立される。

又、一旦共沈した $\text{Pa}^{4+}$ を空気に触れさせると、その $\frac{2}{3}$ 程度は固相から液相に浸出して来る。これは空気中の酸素によって、 $\text{Pa}^{5+}$ に酸化されるPaが液相に戻ると考えられる。この結果からすると、共沈した $\text{Pa}^{4+}$ はその大半が $\text{ThF}_4$ の表面層に吸着していることとなる。この点について、今一度、確かめる必要がある。ThF<sub>4</sub>沈澱への $\text{Pa}^{4+}$ の吸着について目下検討中である。

原研

渡辺 賢寿

モリブデン酸ポルトニウム<sup>239</sup>の化学的、物理的諸性質に関する報告は比較的少なく、湿式法による生成条件も詳しくは知られていない。そこで、モリブデン酸ポルトニウムの諸性質を検討する手始めとして、まず、湿式法による生成条件を調べた。

ポルトニウムは既知量のPuO<sub>2</sub>を硝酸に溶解し陰イオン交換樹脂で精製したものを主として塩酸溶液として使用した。同位体組成および放射化学的純度は質量分析および線スペクトロメトリで確かめ、モリブデン酸ポルトニウムの沈殿生成の際のポルトニウムの定量はα放射能強度の測定によった。モリブデンはTODPOによりポルトニウムを抽出分離した後、分析センターに依頼し定量した。実験は一試料当りポルトニウム数mgの規模で行った。

Pu(IV)はモリブデン酸ナトリウムを加えることにより0.3~0.1N塩酸溶液から薄い紅色または褐色の沈殿を生ずる。またpH2~3で薄い黄緑色ないし薄い褐色の沈殿を生ずる。更に高いpHでは沈殿は緑色が強まり、生じた沈殿をpH6~7以上に放置すると、徐々に水酸化ポルトニウムに変化する。これらの沈殿についてポルトニウムの溶解度は水酸化ポルトニウムと同程度である。還元剤を含むpH2~3の酢酸溶液から黄褐色の沈殿が認められたが、Pu(IV)またはPu(III)のいずれによるものか現在まだ確かめるにいたっていない。pH2~3の沈殿生成には主として酢酸緩衝溶液を用いたが、pH4~5以上では水酸化ポルトニウムの沈殿を生ずる。pH8~8.5の炭酸水素ナトリウム、pH4.8~5のクエン酸ナトリウム、pH5~8.5の乳酸溶液にモリブデン酸ナトリウムを加えても、ポルトニウムの沈殿は得られない。

Pu(IV)のpH約2.5の酢酸溶液からモリブデン酸ナトリウムによる沈殿生成では、モリブデンとポルトニウムのモル比が1以上になるようなモリブデン酸塩の添加でポルトニウムはよく沈殿する。生じた沈殿の溶解度に大きな差はないが、モリブデン酸塩添加量の増加と共に僅かに大きくなる傾向がみられる。ポルトニウムに対するモリブデンのモル比が1以下の添加量でも、ポルトニウムがよく沈殿するのは、この条件では、ポルトニウムの加水分解が生じて、水酸化物が共沈すると推定される。

約0.3Nの塩酸溶液からの沈殿生成ではモリブデン酸塩の添加により薄い紅色のやや高い沈殿を生ずるが、時間の経過と共に沈殿は漸次褐色になり、同時に新たなポルトニウムの沈殿を生ずる。ただし、モリブデン酸塩を過剰に加えた場合にはこの変化は認められない。分析の結果、モリブデンのポルトニウムに対するモル比として、薄い紅色の沈殿で4:1、褐色で2.5~2:1の値を得た。従って、モリブデン酸塩の添加により、まず、4:1の化合物を生成し、ついで漸次2:1の化合物(恐らくPu(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O)に変るものと推定される。

京大・工研

○西 朋太, 藤原 一郎

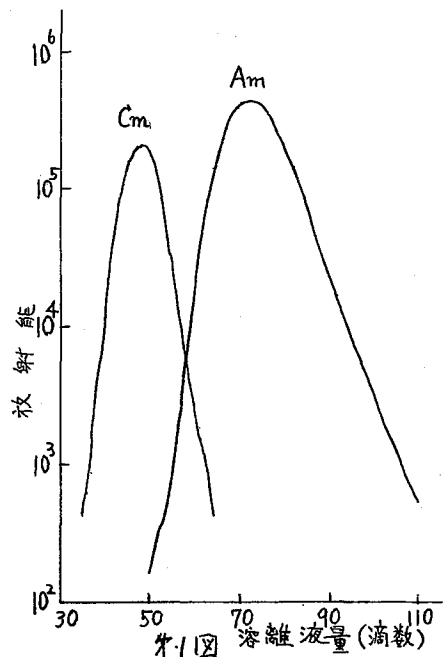
ランタニドのイオン交換分離の溶離剤として優れた性質をもつβ-オキシ-α-メチル-酪酸をアクチニドの分離に適用した場合にどの程度 of 分離係数をもつかを検討した。

試料：<sup>241</sup>Am(AmCl<sub>3</sub>) 300μg を石英管に封入し、KTRの炉心(φ約 ~ 2×10<sup>13</sup>)で124h照射を行い生成した<sup>242</sup>Am(16h)が壊変して<sup>242</sup>Cmとなるのを待ち石英管を開いた。

化学分離：(1)試料を稀塩酸に溶かしDowex 50X 8イオン交換樹脂柱(200~400メッシュ, 3mmφ×7.5cm)に吸着させ、0.1 mol/l 塩酸約1mlで古い陰イオンF, P. を除去する。(2) 2%酪酸1mlで洗う。この中に<sup>95</sup>Zr-<sup>95</sup>Nbの放射能を認められた。(3) 濃塩で溶離し、アクチニドと核分裂生成物のランタニドとを分離する。溶離液のγ線スペクトルを見て<sup>241</sup>Amを含むフラクションを集め、蒸発乾固し、稀塩酸に溶かす。(4) アクチニドを再度上記同様のイオン交換樹脂柱に吸着させ、0.2 mol/l のβ-オキシ-α-メチル酪酸アンモニウム溶液(pH 4.80)を用い、AmとCmの分離を行った。

溶離液の各一滴(~39μl)をとりγ線およびX線をNaI蛍光体(44mmφ×3mm, Be窓), 400チャンネル波高分析器を用い測定した。それぞれのγ線および

測定核種	半減期	測定γ線, X線
<sup>241</sup> Am	470y	59.5 Kev (0.359/d) L Xrays (0.376/d)
<sup>242</sup> Cm	162.5d	44.1 Kev (2.9×10 <sup>-4</sup> /d) L Xrays (0.263/d)



X線の相対強度の差引を行い、AmおよびCmの相対濃度を求め、溶離曲線を書いた(カー図)。

Am, Cmそれぞれについて次の関係式より、

$$R^* = K'V + V$$

$$K' = \frac{WQ}{V} kd$$

W: イオン交換樹脂柱内の乾燥樹脂重量(~0.233g)

V: " " の自由容積(~0.196ml)

Q: " " の交換容量

R\*: 溶離曲線のピークまでの溶離液量(ml)

この場合の分布係数  $k_d$  は  $A_m$  2.6,  $C_m$  15.6 となり, 分離係数 1.56 をえた。

分離曲線がガウス分布

$$M = M^* \exp \left\{ -\frac{P}{2} \frac{(K+1)}{K} \left( \frac{R^* - R}{R^*} \right)^2 \right\}$$

をとっているとき見做せば, このイオン交換樹脂柱の段数  $P$

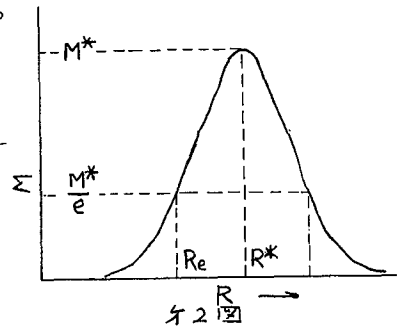
は

$$P = \left( \frac{2K'}{K+1} \right) \left( \frac{R^*}{R^* - R_e} \right)^2$$

で表わされ,  $A_m$  に対し 172 段,  $C_m$  について 165 段なる値をえた。

またこの分離の際の相互汚染の程度を次表に示す。

$C_m$ の回収率 %	$A_m$ の混入割合 %
95.9	0.034
97.5	0.052
98.5	0.090
99.1	0.15
99.4	0.29
99.6	0.55



阪大工 ○大吉昭, 大吉備美子, 品川睦明

Ru(III) および Ru(IV) のクロロ錯体に関しては, 分光光度法, イオン交換法などによる研究がある。本研究では溶存イオン種の分析法として電気泳動法を用い, 塩素イオン濃度の変化に伴う各イオン種の増減を調べることによりそれらの化学形を推定し, 段階的な錯体の生成定数を算定する方法を研究した。さらにより確実な化学形を知るために, 中性子照射した Ru のクロロ錯体の希塩酸溶液からイオン種の分離を行いその中に含まれる Ru と Cl の比を測定した。

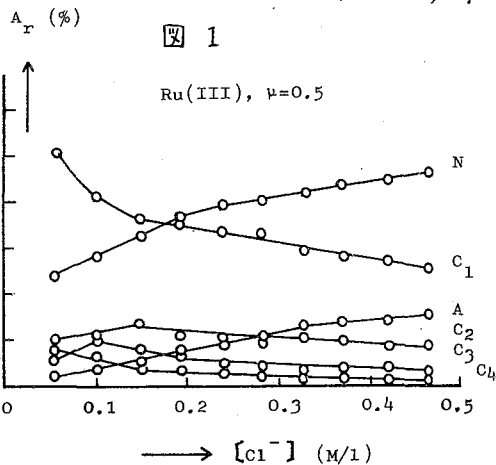
試料溶液の調製: 市販の三塩化ルテニウムに  $^{106}\text{Ru}$  をトレーサーとして加えた過塩素酸溶液の蒸溜により溜出する  $\text{RuO}_4$  を 6M. HCl 中に導いて Ru(IV) に還元した。Ru(IV) から Ru(III) への還元は  $\text{Fe}^{2+}$  によって行った。これらの溶液を希釈して 0.01~0.1 M. 塩酸溶液としたのち, その一部を種々の塩素イオン濃度の塩酸, 過塩素酸混合溶液中に加えて2週間以上放置し, 平衡に到達せしめたのち実験を行った。

支持電解質溶液: 試料溶液と同一組成のものが見望ましいが, 水素イオン濃度が高い場合には電流をよくとおすためジュール熱の発生が著るしく, 技術的に困難であった。従って水素イオン濃度を低く保つために  $\text{NaClO}_4$  溶液を用いた。この場合, 5~10分以内の泳動中に起るイオン種間の相互変化は認められなかった。

電気泳動と測定: 媒体に東洋濾紙 No. 50 を用い, その中央に試料溶液 (10  $\mu\text{l}$ ) を塗付し, 左右に支持電解質溶液を浸透させて泳動槽に架け, 加電圧 700 V/22 cm ~ 1000 V/22 cm で 5~7 分間, 冷却した四塩化炭素中で通電を行った。通電後濾紙を乾燥してオートラジオグラフをとり, その黒化位置に合せて濾紙を切断し, NaI (TL) ウェル型シンチレーションカウンタで  $^{106}\text{Ru}$  の放射能を測定した。各イオン種の相対量を全イオン種に対する百分率 ( $A_r\%$ ) で示した。

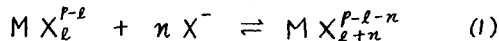
放射化分析: Ru のクロロ錯体の混合物を KUR (中性子束  $2 \times 10^{12}$  n/sec/cm $^2$ ) で1時間照射し, 0.2M. 塩酸溶液としたのち電気泳動を行ってイオン種 50 を分離し多重波高分析器により  $\gamma$  スペクトロメトリーを行って Ru/Cl を求めた。Ru と Cl の標準試料として, 金属 Ru 粉末,  $\text{PbCl}_2$ , 修酸の混合物を試料と同一の條件で照射した。

結果: 図1はイオン強度が 0.5 の場合の種々の塩素イオン濃度における Ru(III) の溶存イオン種の組成を示したものである。ここで A, N, C,



はそれぞれアニオン種, 中性種, カチオン種を示し, Cの番号は中心からの順序を示す。図1に示されるように, 試料溶液の塩素イオン濃度の増加に伴ってカチオン種から中性種あるいはアニオン種への移行が認められ, Ru(IV)の場合にも同様な傾向が認められた。このことから溶液中のRuイオン種間には次のような平衡関係が成立しているものと考えられる。-----  $\rightleftharpoons A_2 \rightleftharpoons A_1 \rightleftharpoons N \rightleftharpoons C_1 \rightleftharpoons C_2 \rightleftharpoons$  -----

一般に錯体の生成反応を(1)式で表せば,



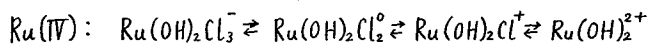
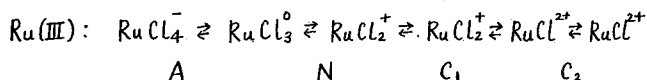
$$\text{その平衡定数} K \text{ は, } K = [MX_{e+n}^{p-l-n}] / [MX_e^{p-l}] \cdot [X^-]^n \quad (2)$$

これを变形すれば, (3)式をうる。

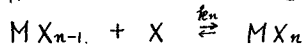
$$\log [MX_{e+n}^{p-l-n}] / [MX_e^{p-l}] = n \cdot \log [X^-] + \log K \quad (3)$$

(3)式は,  $C_2/C_3, C_1/C_2, N/C_1$  などをそれぞれ塩素イオン濃度に対して両対数目盛にプロットすれば, その勾配が各イオン種の生成に参与する塩素イオンの数に相当することを示している。このプロットの一例を図2に示す。この図から, いずれの場合も  $n \neq 0$  あるいは  $n \neq 1$  であることが判った。従って隣接するイオン種相互の変化には, 塩素イオンが参与しないか, もしくは参与しても1個ずつ, つまり段階的な反応であることを示している。

放射化分析の結果から得られた Ru(III) の中性種を  $RuCl_3$ , Ru(IV) のそれを  $Ru(OH)_2Cl_2$  とすれば,  $n$  の値を用いて次のような化学形を定めることができる。



最後に, 段階的な錯体の生成定数を次の関係式を用いて求めることができた。



$$k_n [X] = [MX_n] / [MX_{n-1}]$$

このことは,  $N/C_1, A/N$  などを塩素イオン濃度

に対してプロットすれば, その勾配が段階的な生成定数を表わすものであることを示す。

この一例として, Ru(III),  $\mu = 0.5$  の場合を図3に示した。

図 2

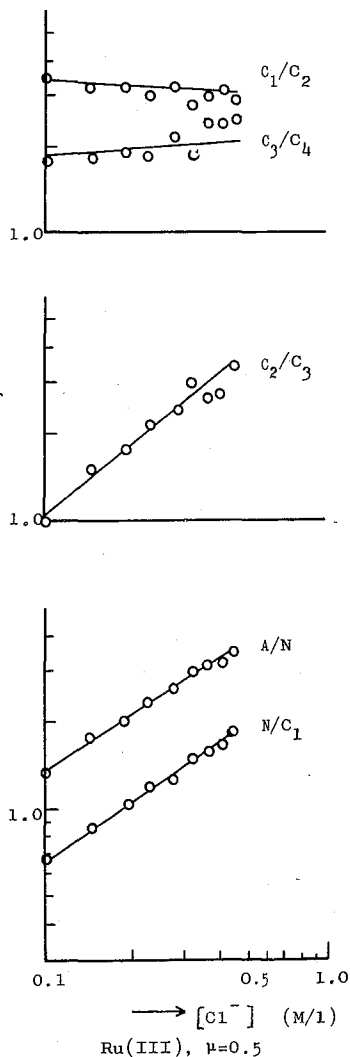
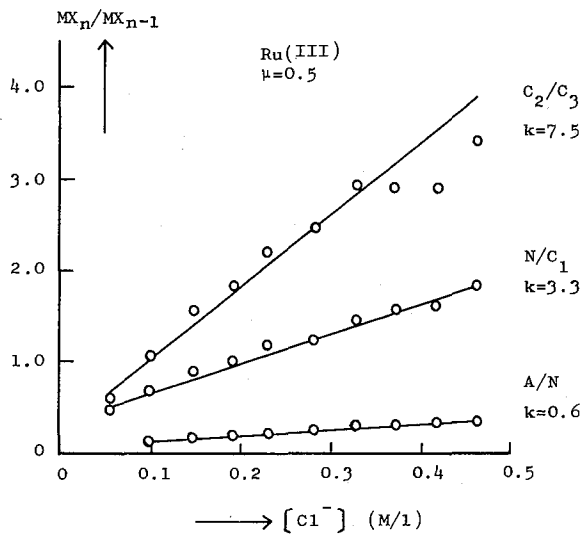


図 3



以上のような方法で求められたRuのクロロ錯体の生成定数を次に示す。

$k$  [ $\mu = 0.5$ ]

Ru(III)			
$C_3 \rightleftharpoons C_2$	7.5	$C_2 \rightleftharpoons C_1$	8.1
$C_1 \rightleftharpoons N$	3.3	$C_1 \rightleftharpoons N$	1.8
$N \rightleftharpoons A_1$	0.6	$N \rightleftharpoons A$	0.5



京大理

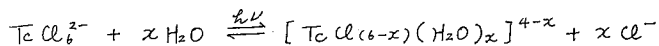
藤永太郎

○小山睦夫 寒竹嘉彦

## 目的

テクネチウムは、-1価より+7価までの原子価をとり得ることは明らかにされているが、化合物としての化学的性質が比較的詳細に検討されているのは、 $\text{TeO}_4^{2-}$ あるいは $\text{TeO}_3$ などである。 $\text{TeO}_4^{2-}$ は、 $\text{MnO}_4^-$ よりも安定に存在し得るが、 $\text{ReO}_4^-$ ほどは安定でなく、酸性溶液中ではハロゲンの存在により徐々に還元され、低原子価に移行する。

一方低原子価のテクネチウムは、分析を目的とした特殊な試薬との反応や物性の調べられているが、一般によく取扱われる溶液系であるハロゲンイオンを含む溶液中での反応や物性はほとんど知られていない。テクネチウムの化学的挙動を明らかにする上において、錯塩化学的立場より基礎検討を行なう必要のあると考へ、テクネチウムのクロロ錯体ととりあげた。前回の放射化学討論会において、クロロ錯体の吸収スペクトルおよび溶存する各種錯体の電気泳動による分離ならびに同定などについて一部述べた。今回はさらに定量的知見を得るために、各種濃度の塩酸溶液中において逐次生成するクロロ錯体をイオン交換法によって分離し、各個の吸収スペクトルを測定するとともに錯体中の $\text{Te/Cl}$ 比を決定することにより配位している $\text{Cl}^-$ の数を求めて錯体の確認を行なった。また $\text{TeCl}_6^{2-}$ は水溶液中で



のように光化学反応によってアキオ化が進行することを見出したので、これについても言及する。

## 実験および結果

$\text{K}_2\text{TeCl}_6$ 溶液の調製：製法の一例を挙げる。 $\text{Te}$ として100mgを含む $\text{NH}_4\text{TeO}_4$ の水溶液10mlをとり、当量以上の $\text{KCl}$ を加え湯浴上で蒸発範囲する。ついで約10mlの濃塩酸によって小形不共フラスコに洗いこみ、還流冷却器をつけて湯浴上で加熱すると次第に塩素の発生が見られ、 $\text{TeO}_4^{2-}$ の還元が起る。約20時間フラスコを行なったのを静かに乾固寸前まで蒸発する。これに濃塩酸を加え同様操作を2~3度くりかえしたのを濃塩酸に溶解し暗室中に数日間保存する。以上の操作によって得られた溶液の吸収スペクトルは、 $\text{KBr}$ あるいは $\text{KI}$ によって還元する方法によるものと一致し、 $\text{TeCl}_6^{2-}$ の生成が完結したことが明らかである。

各種クロロ錯体の生成および吸収スペクトル：上記原液を希釈し0.025N~12N塩酸酸性溶液を若干本ずつ調製し、一つのシリーズは暗室中に保存し、他のシリーズは20°Cに保

つた恒温槽中で10w蛍光灯4本を用いて光を照射した。吸収スペクトルの経時変化を知るために両シリーズの試料について適時測定した。

暗室中に保存した試料の吸収スペクトルは、溶液の塩酸濃度如何にかかわらず変化しないので $TcCl_6^{2-}$ の吸収スペクトルを示すが、光を照射して一連の試料の吸収スペクトルは塩酸濃度に応じた経時変化を示す。そして、この実験条件では約2週間のうちに平衡状態に到達した。

図1に平衡が達せられた試料の代表的な吸収スペクトルを示す。図より明らかなごとく、3N以上の塩酸溶液中では312m $\mu$ 、および362m $\mu$ に当吸収帯が現われる。

これらの波長における吸光度は $Tc(IV)$ の濃度に比例し、塩酸濃度にしたがって配位している $Cl^-$ の数には影響を受けないので、テクネチウムの定量には有用な方法を提示する。

各種クロロ錯体の分離および組成決定：吸収スペクトルがほぼ経時変化を示さなくなった試料について、陽イオン交換樹脂Dowex 50x8ならびに陰イオン交換樹脂Dowex 2x8を併用して分離を行った。錯体の溶出状況は、溶出液の吸収スペクトルを測定することによって明らかにした。錯体の組成はつきのようにして行った。錯体の荷電数は樹脂に対する交換平衡より求めた。 $Tc$ の濃度は、当吸収帯の吸光度を測定するかあるいは、過塩素酸と共に一度蒸留して $TcO_4^-$ に酸化してからジフェニルカルバジド法で決定した。 $Tc$ に配位している $Cl^-$ は、溶出液に $KOH$ を加えてアルカリ性とししてから加酸し、遊離した $Cl^-$ をClarkeの方法によって滴定した。表1に各種錯体の組成と分離条件を示す。

光化学反応の波長依存性：蛍光灯は逐次にアーク化した錯体の調製の目的には充分であるが、紫外領域の光を照射できないため光化学反応に関して定量的な知見を得ることはできない。そのため、目下300wのXeランプを光源とし、分光して各波長の光を照射し、量子収率を測定中である。

表1  $TcCl_{(6-x)}(H_2O)_x$  の塩酸溶液における  
分佈イオン交換樹脂からの分離条件

樹脂 Dowex 2x8, 50~100 mesh,  $\phi$  0.6 cm x 15 cm, 流速 20 ml/hr

試料の塩酸濃度	分離液	認められる錯体 $TcCl_{(6-x)}(H_2O)_x^{4-x}$
12 N	0.1 ~ 5 N $HClO_4$	$TcCl_6^{2-}$
8 N	$\left\{ \begin{array}{ll} 0.1 \text{ N } HClO_4 & 25 \text{ ml} \\ 1 \text{ N } HClO_4 & 130 \text{ ml} \\ 5 \text{ N } & 230 \text{ ml} \end{array} \right.$	—
8 N		$TcCl_5(H_2O)^-$
		$TcCl_6^{2-}$

6 N	{	0.1 N HClO <sub>4</sub> 25 ml	—————	Tc Cl <sub>5</sub> (H <sub>2</sub> O) <sup>-</sup>
		1 N " 125 ml		Tc Cl <sub>6</sub> <sup>2-</sup>
		5 N " 130 ml		
3 N	{	0.1 N HClO <sub>4</sub> 30 ml	—————	Tc Cl <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> <sup>+</sup> , Tc Cl <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>
		1 N " 270 ml		Tc Cl <sub>5</sub> (H <sub>2</sub> O) <sup>-</sup>
		5 N " 30 ml		
1 N	{	0.1 N HClO <sub>4</sub> 45 ml	—————	Tc Cl <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> <sup>+</sup> , Tc Cl <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>
		1 N " 45 ml		Tc Cl <sub>5</sub> (H <sub>2</sub> O) <sup>-</sup>

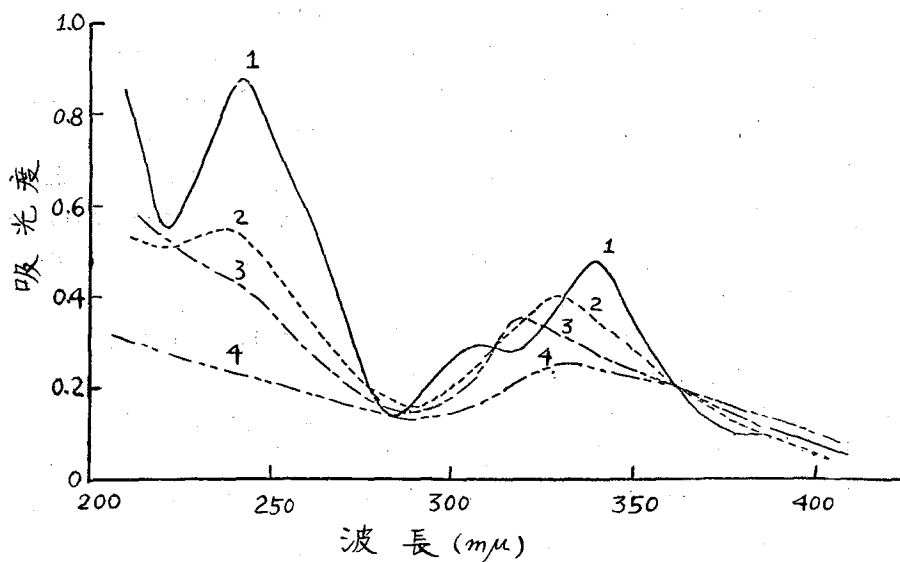


図1. 各種濃度の塩酸溶液中の吸収スペクトル  
 1. 0.025N ~ 12N 塩酸溶液 (暗室中に保存)  
 2. 6N 塩酸溶液 (光を照射)  
 3. 3N " "  
 4. 1N " "

静岡大 放射化研

○ 神原 高 高, 片岡 哲 部, 渡 辺 孚

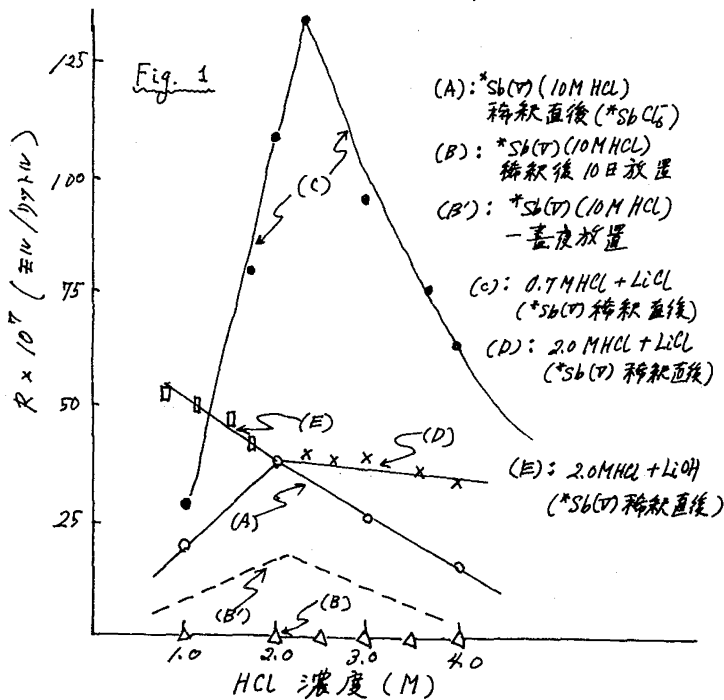
## 1) 目的

低塩酸濃度の溶液中でのSb(III)-Sb(V)系の交換反応についてすでに一部日化学17年会で報告したが, さらに詳細に検討した。その結果, 反応速度はSb(V)の化学形ばかりでなくSb(III)の化学形にも影響されることがわかり, 同時にまた低塩酸濃度での交換反応の中間体により合理的に推定し得た。

## 2) 方法

交換速度はつぎのようにして求めた。Sb(III)の塩酸溶液に $^{124}\text{Sb(V)}$ の塩酸溶液( $^{124}\text{Sb(V)}$ でラベル)を添加, 振盪(10秒)すると同時に反応( $\text{Sb(III)}=\text{Sb(V)}=6.6 \times 10^{-4}\text{M}$ ,  $25 \pm 0.2^\circ\text{C}$ , 光切断)を開始させ,  $\log(1-F)$  ( $F$ : 交換率)と経過時間( $t$ )との関係を求め, 二つでhalf-time( $t_{1/2}$ )および反応速度( $R$ )を決定した。 $^{124}\text{Sb(III)}$ と $^{124}\text{Sb(V)}$ とを分離するには, イソプロピルエーテル抽出法により分離してから各フラクションを $\beta$ 線用シンチレーションカウンターにより計数して交換率を求めた。

他方アンチモンの化学形を検討するため, 自記分光度計を用いて種々条件を変えてSb(III)およびSb(V)についての吸収曲線を求めた。



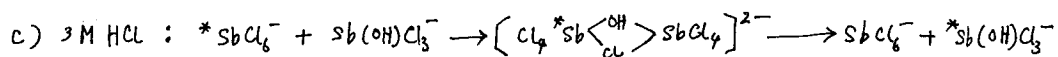
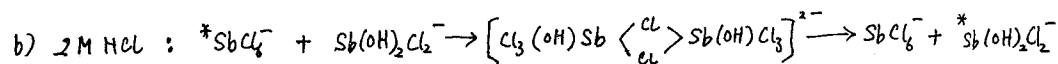
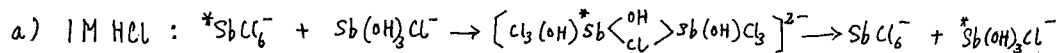
## 3) 結果

$^{124}\text{Sb(V)}$ の試料として, その10M HCl溶液( $^{124}\text{SbCl}_6^-$ )を水で1~4M HClにラウめて用いたが, (A):希釈直後のもの( $^{124}\text{SbCl}_6^-$ )および(B):希釈後10日間放置したその(加水分解平衡)と2種類用いて交換速度を求めた。

その結果はFig. 1に示す通りで, (A)の場合については2M HClで反応速度は極大であった。(B)の場合では, 反応速度はすべて無限小であった。その他, Fig. 1の(C), (D), (E)は

不すように、塩化リチウムあるいは水酸化リチウムを添加共存させて、塩素イオン濃度あるいは水素イオン濃度を変えたとき影響を調べた結果、このライオンの濃度は反応速度に対し可成りの影響をおよぼすことがわかった。

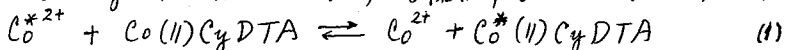
以上の結果を種々検討した結果、5価アンチモンとして $*SbCl_6^-$ を用いて反応させたとき、1~3MHCl酸性での交換反応機構はつぎのように考えられた。



東教大理

○池田長生, 太田良子

目的 金属イオンとその EDTA 錯体との間の同位体交換反応については、すでにいくつかの報告があるが、金属イオンとその *trans*-1,2 ジアミノシクロヘキサニオン酢酸 (CyDTA) 錯体との間の同位体交換反応については、まだ報告がない。筆者らは<sup>(1)</sup> はじめに銅、亜鉛などの二価の金属イオンと、異種の金属の CyDTA 錯体の系について、金属イオンの交換反応をしらべ、速度論的な考察を行ったが、本研究では、 $^{60}\text{Co}$  をトレーサーとして用い、二価のコバルトイオンと、その CyDTA 錯体とにおける水溶液中での同位体交換反応;



について研究し、その反応機構を解明することを目的とする。

方法 コバルトイオン溶液は塩化コバルトを酢酸イオン濃度 0.10 M の酢酸-酢酸ナトリウム緩衝溶液に溶解して調製し、ムレキンドを指示薬として、CyDTA 標準溶液で滴定した。また CyDTA 溶液は市販の遊離酸に 1:2 のモル比で水酸化ナトリウムを加え、酢酸イオン濃度 0.10 M の酢酸-酢酸ナトリウム緩衝溶液に溶解し、EBT を指示薬として、亜鉛標準溶液で滴定した。Co(II)CyDTA 錯体溶液は上記の塩化コバルト溶液と、CyDTA 溶液の多量と、実験開始直前に混合して調製した。

塩化コバルト溶液 ( $^{60}\text{Co}$  でラベルしておく) と Co(II)CyDTA 溶液のおのおのを、別の共栓つぎ三角フラスコに採り、恒温槽に入れて実験温度にする。別に沈殿液として、オキシンのアルコール溶液と、最終 pH 値を 5.5~6.5 にするようナリン酸塩緩衝溶液との混合溶液と、別の数個のビーカーに 5 ml ずつ用意する。塩化コバルト溶液と Co(II)CyDTA 溶液が実験温度に達したのち、両液を混合し、その時刻を時間 0 とする。一定時間ごとにこの混合溶液から 5 ml ずつを採取し、可成やかにあらかじめ用意した上記の沈殿液に加える。これによりコバルトイオンはオキシン塩として沈殿する。オキシン塩沈殿を分別し、初液を捨てた口液 2 ml の放射能 (錯体に移った  $^{60}\text{Co}$  の放射能) をウエル型シンチレーション計数装置で測定して、各時間における交換率  $F$  を求める。

式(1)の同位体交換反応の速度  $R$  は、McKay の式により、つぎのように表わされる。

$$Rt = -2.303 \frac{ab}{a+b} \log(1-F) \quad (2)$$

ここに  $t$  は経過時間、 $a$ ,  $b$  はそれぞれコバルトイオン、Co(II)CyDTA 錯体の濃度、 $F$  は時間  $t$  における交換率である。式(2)より、 $\log(1-F)$  を  $t$  に対してプロットすれば、得られる直線の勾配から、交換速度  $R$  を求めることが出来る。

結果と考察 上記の方法により、反応溶液を沈殿液に加えたさい、pH 5.5~6.5 で、同位体交換反応は停止し、かつ 99.0~99.5% の分離率でコバルトイオンがオキシン塩とし

て分離できることが示された。

Co(II)CyDTA の濃度を一定にし、コバルトイオンの濃度をいろいろに変えた場合の実験結果を図1に示した。また、この結果より交換速度  $R$  を求め、コバルトイオン濃度との関係をしらべると、交換速度  $R$  はコバルトイオン濃度に関係がないことがわかる。

つぎにコバルトイオンの濃度を一定にし、Co(II)CyDTA の濃度を変えた場合に ついての実験結果を図2に示す。交換速度  $R$  は Co(II)CyDTA の濃度に比例することが示される。

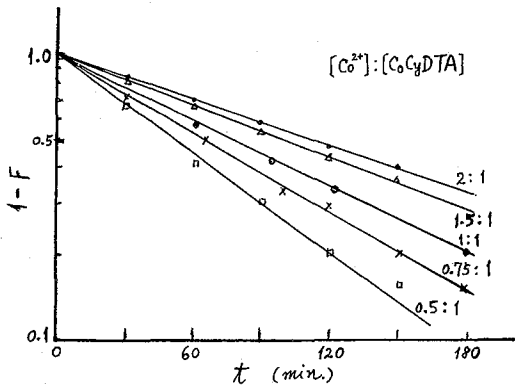


図1. 種々のコバルトイオン濃度における  $\log(1-F)$  と  $t$  の関係。

$[CoCyDTA] = 4.76 \times 10^{-3} M$ ,  $\mu = 0.24$ ,  
 $pH = 4.42$ ,  $temp. = 20.8 \pm 0.2^\circ C$ .

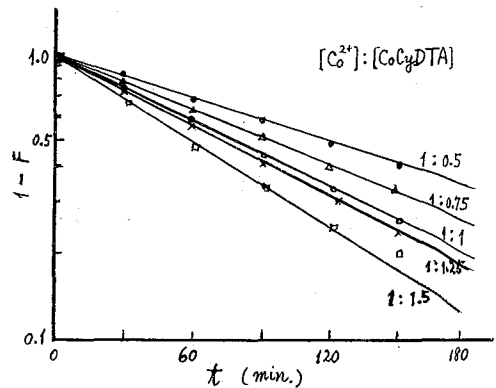


図2. 種々の CoCyDTA 濃度における  $\log(1-F)$  と  $t$  の関係。

$[Co^{2+}] = 4.78 \times 10^{-3} M$ ,  $\mu = 0.24$ ,  
 $pH = 4.40$ ,  $temp. = 20.8 \pm 0.2^\circ C$ .

また  $pH$  をいろいろに変えて、交換率をしらべたところ、図3に示す結果が得られた。この結果より、交換速度  $R$  を求めると、 $R$  は  $pH$  3.4~5.4 の領域で、水系イオン濃度に比例する。なお  $pH > 7$  においては、CyDTA と結合しないコバルトは沈殿となり、均一相における交換反応は観測できなかった。

以上の結果より、 $R$  は  $pH$  3.4~5.4 においては、次式により表わされる。

$$R = k [H^+] [Co(II)CyDTA] \quad (3)$$

ここに  $k$  は比例定数で、 $\mu = 0.24$ ,  $20.8^\circ C$  においては、 $k = 1.09 \times 10^2 l/mol \cdot min$  である。したがって、この同位体交換反応においては、Co(II)CyDTA 錯体の解離反応が律速段階となり、錯体の解離には、水系イオン1モルが関与するものと考えられる。また一般に金属の CyDTA 錯体の解離においては、金属とイミノ基の窒素との結合の解離が律速段階であ

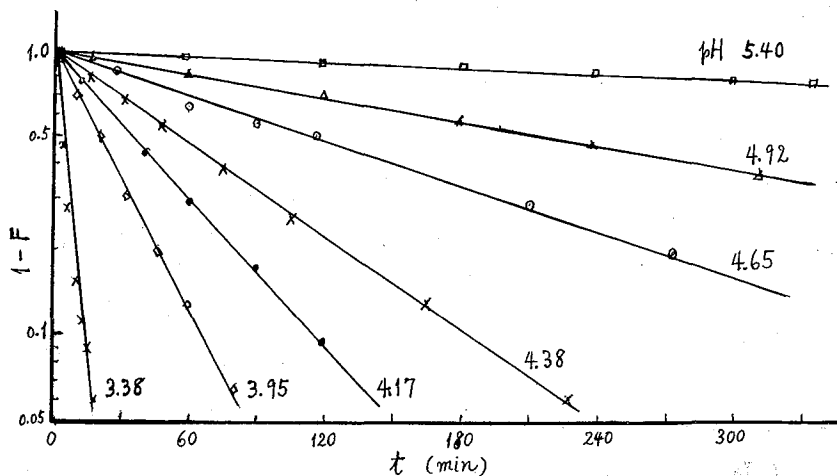
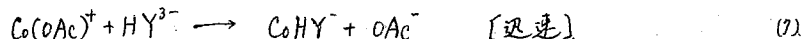


図3. 種々のpHにおける  $\log(1-F)$  と  $t$  の関係.

$[Co^{2+}] = 4.74 \times 10^{-3} M$ ,  $[CoCl_2PTA] = 4.74 \times 10^{-3} M$ ,  $\mu = 0.24$ ,  
 $[OAc^-] = 0.10 M$ ,  $temp. = 20.8 \pm 0.2^\circ C$ .

ることの Margerum ら<sup>(2)</sup> によって報告され、さらに pH 4.7 付近、酢酸イオン濃度 0.1 M の水溶液中では、コバルトイオンは酢酸イオン1モルと配位した状態で存在することが田中ら<sup>(3)</sup> によって報告されている。これらの知見を考慮に入れて、この同位体交換反応においては、つぎの(4)~(7)の反応が考えられる。



またこの同位体交換反応の実験を  $11.0^\circ C$ ,  $20.8^\circ C$ ,  $30.6^\circ C$  の3温度で行い、活性化エネルギー  $E$  を求めたところ、 $E = 10.0 \text{ Kcal/mol.}$  となった。これは  $CoHY^-$  の解離反応の活性化エネルギーに相当する。 $CoHY^-$  の生成定数は  $\log K = 4.3$  である。なお比較のために、前報<sup>(1)</sup> で得られた  $CuHY^-$  (生成定数は  $\log K = 6.5$ ) の解離反応の活性化エネルギーは  $11.4 \text{ Kcal/mol.}$  である。

(1) 池田, 小池, 工樂, 日化第18年会(1965)で講演発表.

(2) D. W. Margerum, et al., Inorg. Chem., 2[4], 683 (1963).

(3) K. Tanaka, et al., Bull. Chem. Soc. Japan, 33, 1412 (1960).



九大理 ○与座範政 浅野正道 大橋 茂

第9回放射化学討論会において、次リン酸塩の4種のナトリウム塩 すなわち  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6$ ,  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_6$ ,  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_6 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  に中性子(京大原子炉)を照射し、主として次リン酸およびリン原子1個を含むリンのオキソ酸の生成について報告した。

今回は次リン酸塩の照射生成物中にある2個以上のリン原子を含むオキソ酸を分離するためにイオン交換分離法を改良した。また分離したものを同定するには酸による加水分解法を採用し、二、三の問題点について検討した。

## 1) イオン交換分離法の改良

分離法は前報<sup>1)</sup>に準じ、溶離剤の濃度を変えて行なった。その結果を図1に示す。

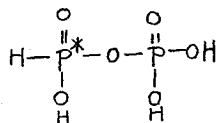
## 2) 同定

一般にリン化合物の照射生成物はペーパークロマトグラフ法またはイオン交換クロマトグラフ法等で分離され、既知化合物の  $R_f$  値や溶離ピーク的位置等と対比させることにより化学種の同定がなされている。しかしリン化合物の照射生成中には多種の近似した  $R_f$  値をもつ放射性生成物が含まれているため、この方法だけでは判定が困難となる場合がしばしばある。また標準物質が得られない化合物の同定は不可能である。

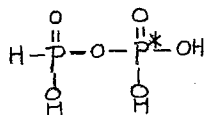
本実験は上記の同定法の欠点を補足するために、2個以上のリン原子を含む化合物について加水分解法による同定を試みた。すなわち、イオン交換クロマトグラフ法で分離したものに6N塩酸10mlを加えてウォーターバス上で蒸発乾固し、完全に加水分解する。生成する次亜リン酸、亜リン酸、オルトリン酸を更にイオン交換クロマトグラフ法で分離し、それぞれ定量する。この方法によりもとの化合物の組成を推定することができるが、次の2点について注意しなければならない。

## a) ラベル化の位置

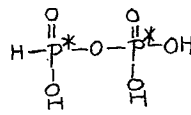
1分子中に酸化数の異ったリン原子を含む化合物の場合はラベル化の位置が問題になる。たとえば  $\overset{3}{\text{P}}\text{-O-}\overset{31}{\text{P}}$  のラベル化合物には次の3つの型が考えられる。(本実験では〔Ⅲ〕型は考慮しなかった)



〔Ⅰ〕



〔Ⅱ〕



〔Ⅲ〕

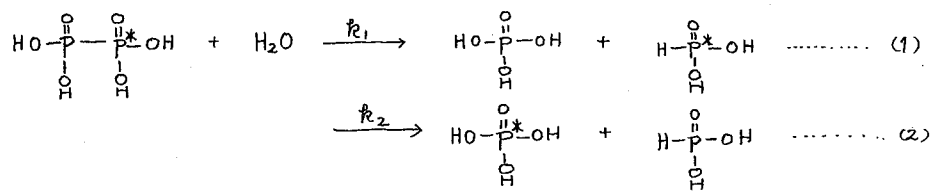
〔Ⅰ〕型の場合は放射性的加水分解生成物は亜リン酸であり、〔Ⅱ〕型の場合はオルトリン酸

である。

本研究で、 ${}^3\text{P}-\text{O}-{}^5\text{P}$  に相当するものを単離し、その加水分解生成物を定量した結果、オルトリン酸と亜リン酸の比が 1:1 であった。従って次リン酸塩を照射して生成する  ${}^3\text{P}-\text{O}-{}^5\text{P}$  は [I] 型と [II] 型の等モル混合物と考えられる。この事実、オルトリン酸塩の照射生成物中には [I] 型が多量に存在するという Lindner らの報告<sup>2)</sup> と相違する。

6) 同位体効果

次リン酸 ( $\beta$ - $\text{P}$ ) は同じ酸化数のリン原子を 2 個含む化合物であるから、上記の [I] 型、[II] 型の区別はない。しかし  ${}^3\text{P}-{}^32\text{P}$  結合の加水分解反応における同位体効果が考えられる。



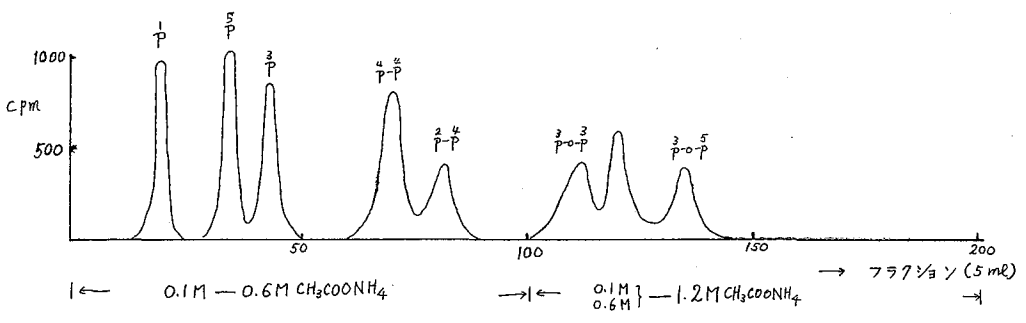
すなわち、上の 2 式において速度定数  $k_1 = k_2$  であるならば、加水分解して生成する放射性オルトリン酸と亜リン酸の比は 1:1 でなければならぬ。

しかしイオン交換分離法により単離した放射性次リン酸の加水分解生成物について、放射能測定ならびに比色定量法<sup>3)</sup>により、それぞれオルトリン酸と亜リン酸を分離定量した結果は次の通りである。

$$\frac{[\text{オルトリン酸}] \text{放射能}}{[\text{亜リン酸}] \text{放射能}} > \frac{[\text{オルトリン酸}] \text{比色}}{[\text{亜リン酸}] \text{比色}} = 1$$

従って (1), (2) 式において、速度定数  $k_2 > k_1$  であり、まだ定性的はあるが  ${}^3\text{P}$ ,  ${}^{32}\text{P}$  間には同位体効果があると考えられる。[文献] 1) 大橋, 与座, 氏本, 木曾, 第 9 回放射化討論会 (1965), <sup>3)</sup> N. Yoza and S. Okashi, Bull. Chem. Soc. Japan, 37, 37 (1964), 2) L. Lindner and G. Harbottle, IAEA, Vol. I, P. 458.

図 1. 次リン酸塩の中性子照射生成物の分離例



## 4 A 2 有機リン化合物のホットアトム化学(II)

リテンションおよび反跳生成物(無機リン酸)の酸化数について。

京大原子炉

木曾義之・小林真江・北岡祥伯・川本圭造・高田実弥。

有機リン化合物の $^{31}\text{P}(n, \alpha)^{32}\text{P}$ 反応によるホットアトム化学の研究は古くから行われているが、その数も少く未だ系統的な研究例は見当たらない。我々はすでに、7種の酸化状態の異なった有機リン化合物の原子炉内照射を行い、 $^{32}\text{P}$ 反跳生成物のクロロホルム-水抽出を行って、 $\text{P}=\text{O}$ 結合を有する化合物は、分子中の酸素の数に関係なく水層への抽出率が大きいことを知った<sup>2)</sup>。またペーパークロマトグラフ法、および濾紙電気泳動法を併用して照射した試料の $^{32}\text{P}$ 反跳生成物の分離を試み、数種の成分の同定を行った。今回は、Triphenyl phosphine, Triphenyl phosphine oxide, Diphenyl phosphite, Triphenyl phosphite, Tricresyl phosphite, Monophenyl phosphate, Triphenyl phosphate, Phenyl phosphonic acid, および Phenyl phosphonous acid を照射し、反跳生成物の分布図を作成し、標的リン化合物のリテンションおよび酸化数の異なった無機リン酸( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$  (+5),  $\text{H}_3\text{PO}_3$  (+3),  $\text{H}_3\text{PO}_2$  (+1))の生成量を求めた。これらの結果から照射試料の構造と反跳生成物の数および生成量の間に興味ある知見を得たので報告する。

実験方法、精製した試料約100mgをポリエチレン容器に封入し、京大原子炉の圧気管(出力1,000KW, 熱中性子束 $5 \times 10^{12} \text{ n/cm}^2/\text{sec}$ )で15~90分間照射した。数日間冷却後、クロロホルム(または水)で溶解し0.5Mの溶液を調整した。この溶液1mlを分液漏斗に採取し、さらに水(またはクロロホルム)1mlを加えよく振り混ぜた。クロロホルム層ならびに水層より0.3mlを採りフラスコ中で乾燥させた後、GM計数器で放射能の測定を行い各層に存在する放射能の百分率を求めた。また最初に調整した溶液および抽出実験によって得られたクロロホルム層と水層より、各2~5 $\mu\text{l}$ を採り分離試料とした。分離手段としてはペーパークロマトグラフ法と濾紙電気泳動法を併用した。分離帯の決定とその放射能強度の測定はオートラジオグラフ法とオートラジオスキャナーによる。

揮発性反跳生成物の成分量を知るため、つぎのような実験を行った。すなわち標準物質としてのリン酸アンモンおよび各標的物質の0.5M溶液を調整し、その1~5 $\mu\text{l}$ を採り濾紙にスポットし、それを同一照射条件で原子炉内照射した。一週間冷却後放射能を測定し揮

表1 クロロホルム-水抽出(%)および照射時揮発成分

リン化合物	揮発性成分	抽出(%)	
		水	クロロホルム
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$	12.4	$72 \pm 0.41$	$92.8 \pm 0.41$
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_3\text{P}$	12.2	$75 \pm 0.05$	$92.5 \pm 0.05$
$(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{O})_3\text{P}$	18.6	7.6	92.4
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{POH}$	4~10	25.3	74.7
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_3\text{P}=\text{O}$	3.2	$45 \pm 0.9$	55
$\phi\text{P}=\text{O}(\text{OH})_2$	0	99.1	0.9
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{O}$	0	$58 \pm 1$	42
$\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(\text{OH})_2$	0	79.1	20.9

発性反跳生成物の相対量を求めた。

照射中に原子炉内の $\gamma$ 線や熱の影響を受ける化合物の分解等が起ることも予想されるので試料の $\gamma$ 線照射(Dose rate  $2.5 \times 10^6 \text{ R/hr}$ )で4時間、大阪府立放射線中央研究所)および加熱( $70^\circ\text{C}$ , 4時間)を行い、ペーパークロマト展開後放射化したペーパーから分解生成物の有無を調べた。その結果、 $\gamma$ 線ならびに熱による影響はほとんど

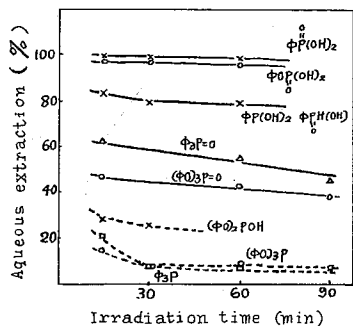


Fig. 1 各種有機リンの水抽出パーセント

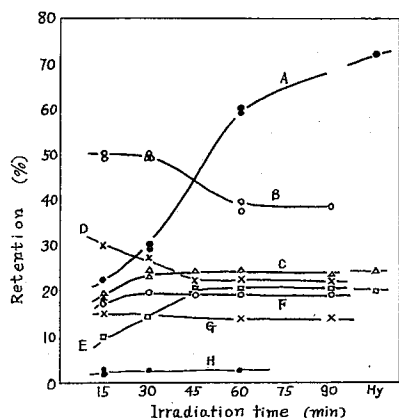


Fig. 3 照射時間によるターゲット有機リン化合物のリテンションの変化  
A:  $\phi_2P=O$ , B:  $\phi_3P$ , C:  $(\phi O)_2P=O$ , D:  $(\phi O)_2POH$   
E:  $(\phi O)_3P$ , F:  $(\phi O)_2P(OH)$ , G:  $(\phi O)_2P(OH)_2$ , H:  $\phi P(OH)_2$

を持つターゲット物質も高い水抽出率を与える。照射時間を長くすると、水溶性成分の割合は減少する。

図2は反跳生成物の生成率を求めた例である。分離斑点はオートラジオグラムから15種以上見出されたが、全部の同定は困難であった。しかし代表的な幾つかはかなりの精度で確認できた。

図3には図2のような分布図から得られたターゲット物質のリテンションと照射時間の関係を示した。照射時間60分以上の点では、リテンションは分子中の酸素数が少ないものほど大きく、つぎにフェニール基の数が減少するほど小さくなる。

図4は図2のような基本分布図から、 $H_3PO_4$ 、 $H_3PO_3$ 、 $H_3PO_2$ の量を読み、各標的物質ごとに、照射時間との関係を図示したものである。P=O結合を有する化合物では、酸化数の多い $H_3PO_4$ 、 $H_3PO_3$ が多く生成されるが、P=O結合を持たないものでは還元型の $H_3PO_2$ が多く生成される。2の場合も照射時間が短い間は生成量の変化が著しい。

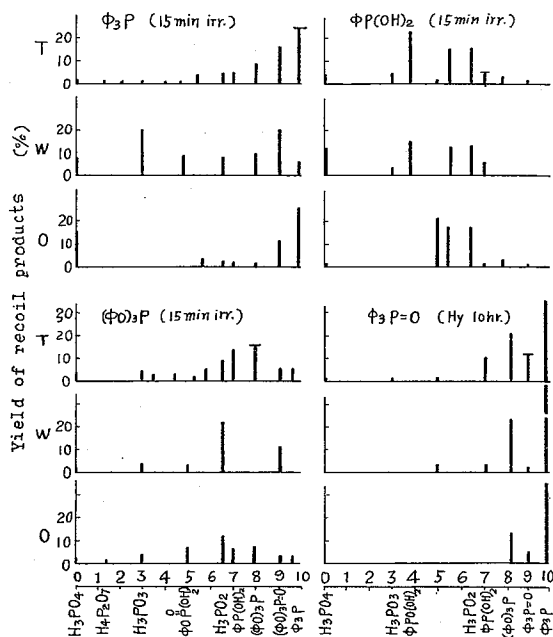


Fig. 2  $^{32}P$ 反跳生成物の分布図の一例

T: クロロホルム(水)に溶解した試料によるクロマト

W: Tの試料の水抽出後のクロマト

O: クロロホルム抽出後のクロマト

Hy: 水圧輸送管

と無視しうることを知った。

結果および考察、表1、図1に揮発性成分量ならびに水抽出率を示す。P=O結合を持つ化合物では揮発性成分が少なく、水溶性成分の多いことが分る。OH基

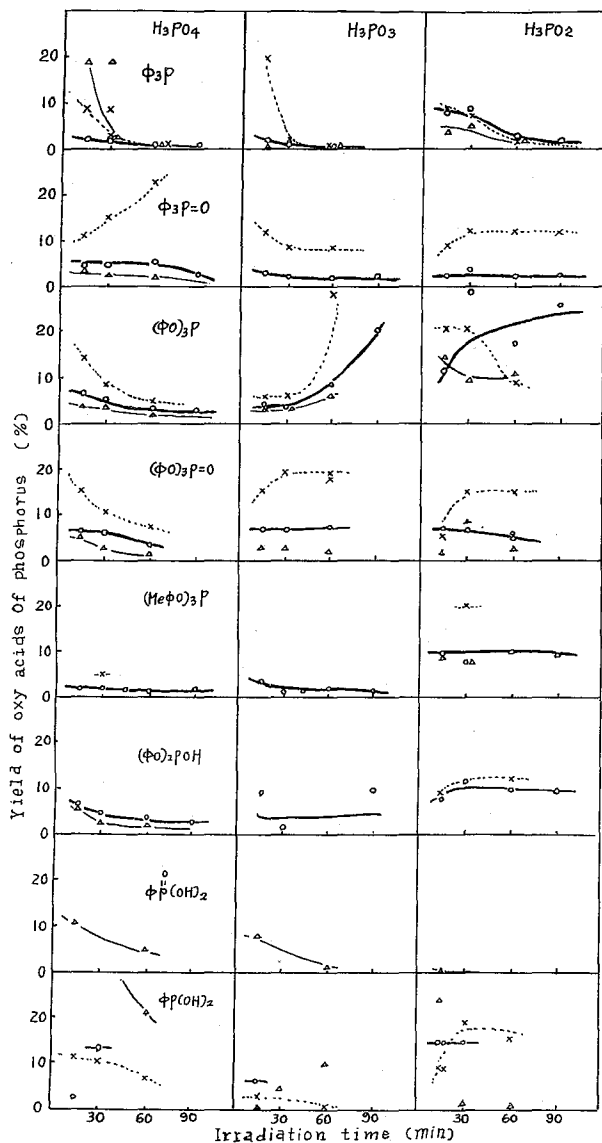


Fig.4 酸化数の異なる無機リン酸の生成量の比較

○ 全反跳生成物中の無機リン酸生成パーセント  
 × 水抽出分の反跳生成物中の "  
 △ クロロホルム抽出分の "

図1, 3, 4より, 一般に照射時間が短い間は反跳現象は時間の影響を受けるが, 長くなるとほとんど影響されないことかわかる。また P=O 結合の型で存在している酸素は, -OH あるいは -OP の型で標的物質分子に含まれる酸素とは全く異なる挙動を示している。

リン化合物の水溶性は分子中に存在する OH 基の数に依存すると考えられる。照射時間を長くすると水抽出率が低下するのは, 容器ならびに試料に吸着されている酸素が優先的に反跳リン原子と反応し, 水溶性無機系リン酸になるためである。分子中に酸素を持たない  $\phi_3P$  において, この傾向が顕著なことは上の考察を支持している。

図3, 4においても照射容器に混在している酸素の影響はよく現れている。

P=O 結合の酸素が生成物に与える効果については, つぎのような説明ができる。 $^{31}P(N_2)^{32}P$  反応直後に P=O 結合は切断され, 遊離の酸素が生成する。これがそのまま, あるいは -OH となって

優先的に P 原子と反応し水溶性の生成物や, 酸化数の高い無機リン酸をより多く与える。

P-O-C 結合の反跳時に切断される位置については, もし切断が O-C 結合で起るとすると, 生成物に含まれる OH 基の数は, 標的物質分子中に存在する酸素数に依存すべきである。結果は酸素総数には依存していない。したがって P が直接関与している結合が切れると考えられる。この機構にもとづき, 各標的物質のリテンションの大小関係をはじめ, 反跳生成物の種類や量を矛盾なく説明することができる。

文献 1) M. Halman, Chem.Rev., 64, 689 (1964). 2) 木曾 et al 日化 19 年 会 講 演 稿 集 II, 147 (1966).

東大 教養

○松浦 二郎, 栗村 芳実

目的: 比放射能の高い<sup>32</sup>Pラベル・リン酸の簡易製造法として、純度の高い縮合リン酸塩を標的とし、(n, γ)反応のステラード・テアルマース効果によりオルトリン酸型の<sup>32</sup>P溶液を得る方法の検討。同様の目的で、オルトリン酸塩など非縮合リン酸塩を標的として<sup>32</sup>Pを縮合リン酸部分に濃縮する方法は、田中<sup>(1)</sup>により詳細に報告され、濃縮係数は10<sup>3</sup>を越える効果的な結果が与えられている。トリポリリン酸ナトリウム塩(Na<sub>5</sub>P<sub>3</sub>O<sub>10</sub>無水または6H<sub>2</sub>O塩)のγ線(60Co)による放射線分解の研究結果<sup>(2)</sup>より、縮合リン酸塩の放射線照射による解離は、熱解離または加水解離に較べてその効果が少いことを知ったので、田中の方法と対象的に縮合リン酸塩を標的とするステラード・テアルマース効果について研究を進めた。

方法: 市販の無水トリポリリン酸塩より再結晶法で、できるだけオルトリン酸塩を除いた精製トリポリリン酸ナトリウム、Na<sub>5</sub>P<sub>3</sub>O<sub>10</sub>・6H<sub>2</sub>Oを諸条件を変えて中性子照射する。照射試料は0.1M酢酸-酢酸ナトリウム緩衝溶液pH 5に溶解し、200 mesh Dowex-8陰イオン交換樹脂に吸着させ、0.2M KCl溶液でクロマトグラフ分離を行う。カラム長25cm。最初のオルトリン酸溶離部分をとり、モリブデン青による全リン酸量の比色分析と、液浸型GM計数管による放射能測定から比放射能を定める。<sup>32</sup>Pのステラード・テアルマース効果による濃縮係数は、クロマト分離をしない同一試料の比放射能を測定することにより算出される。

結果と考察: 最初に行った実験では、トリポリリン酸ナトリウム・6水塩をアルコール溶液から再結晶した試料と、ピロリン酸ナトリウム10水塩の市販最純品を試料とし、原子炉中性子で3×10<sup>11</sup> nvt束で4hr照射したものについて実施した。その結果としてNa<sub>5</sub>P<sub>3</sub>O<sub>10</sub>・6H<sub>2</sub>Oに対しては、オルト部分4.65%, 30,539 cpm, ピロ部21.73% 9,732 cpm, トリポリ部73.6%, 28,802 cpmより、濃縮係数はトリポリ部を1とすると、オルト部分16.7, ピロ部分1.14となる。ピロリン酸に対しては、オルト部分4.49%, 24,900 cpm, ピロ部分91.2%, 24,970 cpmより濃縮係数はピロ部分の比放射能を1として与えれば、オルト部分の値は20.5となった。以上の結果では、オルトリン酸塩を標的としてトリポリリン酸溶離部分に<sup>32</sup>Pを濃縮する方法で田中の得た濃縮係数10<sup>3</sup>以上の値に達し及ばないが、下記の真につき本法(講演者の方)は利点があるので、濃縮係数を上昇させる条件を検討する価値があると考え、これは、陰イオン交換樹脂によるクロマトグラフ分離法で縮合リン酸溶離部分は、高濃度の溶離液を多量に流す必要上、分離に長時間を要し且つ多量の無関係塩を含むがオルト部分はこれと反対である。またトリポリ塩の熱分解防止、精製法の改良は可能と思われる。

カルシウムの放射性同位体 $^{47}\text{Ca}$ は半減期4.8日の $\gamma$ 線放射体であり、 $^{45}\text{Ca}$ にくらべて測定法や半減期の点で医学・薬学などの研究に有用である。本研究ではこの $^{47}\text{Ca}$ に着目し、捕集体を用いる分離法によって濃縮の可能性を検討した。

天然のカルシウムをターゲットとして $^{46}\text{Ca}(n, \gamma)^{47}\text{Ca}$ 反応で $^{47}\text{Ca}$ を作る場合、熱中性子束密度 $10^{12}\text{ n/cm}^2 \cdot \text{sec}$ の原子炉で100時間照射した時の生成量は $1.4\ \mu\text{c/g} \cdot \text{Ca}$ であり、同時に生成する $^{45}\text{Ca}$ は $87\ \mu\text{c/g} \cdot \text{Ca}$ である(放射能比 $^{47}\text{Ca}/^{45}\text{Ca}=0.016$ )。一方同じターゲットを用いて $^{46}\text{Ca}(\gamma, n)^{47}\text{Ca}$ 反応を起させて $^{47}\text{Ca}$ を作る場合は、原研の線型加速器による20 Mevの $\gamma$ 線で10時間照射した時の生成量は $90.4\ \mu\text{c/g} \cdot \text{Ca}$ であり、同時に生成する $^{45}\text{Ca}$ との放射能比は56である。したがって $^{45}\text{Ca}$ の混入率の少ない $^{47}\text{Ca}$ を得るには( $\gamma, n$ )反応による方が有利である。さらに安定濃縮同位体をターゲットする場合も $^{46}\text{Ca}$ (天然同位元素存在比: 0.0033%)より $^{48}\text{Ca}$ (存在比 0.185%)の方が安価である。

本研究では反跳分離法の基礎的検討のために安定濃縮同位体は使わず、天然のカルシウムをターゲットとして $^{47}\text{Ca}$ の濃縮分離を試みた。ここで用いられた捕集体を用いる反跳分離法は水溶性のカルシウム塩と不溶性の捕集体とを混合して $\gamma$ 線照射をし、照射後カルシウム塩を溶解し去って、捕集体中に捕獲された $^{47}\text{Ca}$ のみをとり出すという方法であって、ターゲットの回収は容易である。したがって $^{47}\text{Ca}$ の捕集体中への収率および濃縮係数を検討し最も良い条件を定めることにした。

#### [ 実験 ]

$\gamma$ 線源としては線型加速器で20 Mevに加速した電子を白金板に照射してその制動放射線を用いた。照射は室温またはドライアイス温度で2時間または10時間、約 $5 \times 10^6\ \text{r/min}$ の $\gamma$ 線線量率でおこなった。

捕集体としては放射線に対して安定であって、かつ( $\gamma, n$ )反応によって放射性物質を生じないもので水に不溶なものという観点から、水酸化ランタン、炭酸ランタン、ソウ酸ランタンなどを検討した。またカルシウムの塩としては水溶性のものを選び塩化カルシウムと水酸化カルシウムを検討した。これらのカルシウム塩と捕集体の一種づつを重量比1:1に混合したものをターゲットとした。

分離法は塩化カルシウムを用いる場合は水と、水酸化カルシウムを用いる場合は1M塩化アンモニウム水溶液と、振とう器で5分間室温で振とうし、捕集体のみを残して溶解させる。固相と液相をろ過または遠心分離によって分離した後、固相は酸に溶解して両相の一部をとって、T M C社製256チャンネル波高分析器で $\gamma$ 線を測定して、 $^{47}\text{Ca}$ の1.3 Mevの $\gamma$ 線ピークから収率を算出した。濃縮係数を求めるためには捕集体フラクションからカルシウムを

分離してその量を求めて算出した。カルシウムの分離はイオン交換法でおこない、陽イオン交換樹脂ダイヤイオンSK-1(100~200メッシュ)を内径8mm×24cmのカラムに充填し塩酸でクロマトグラフ的に分離した。ランタンおよびカルシウムのほかに、いくつかの放射性物質のピークが観測された。

分離されたカルシウムフラクション中のカルシウムの定量はDotite NN(2-hydroxy-1-(2-hydroxy-4-sulfo-1-naphthylazo)-3-naphthoic acidを400倍の硫酸カリウムで希釈したもの)を金属指示薬としてEDTAによる滴定法でおこなった。

〔結果〕

現在までに得られている結果のいくつかを第一表に示す。照射時間は\*印(592, 233, 701)を除きすべて2時間(\*印は10時間)、収率のらんで括弧内の値は分離をせずにγ線のスペクトルから算出した収率であり、他はイオン交換分離後に測定したγ線スペクトルから算出した収率である。

第1表 捕集体法による<sup>47</sup>Caの濃縮

実験番号	ターゲットシステム	収率(%)	濃縮係数
301	CaCl <sub>2</sub> — La(OH) <sub>3</sub>	~0	—
302	CaCl <sub>2</sub> — La(OH) <sub>3</sub>	0.0	—
303	Ca(OH) <sub>2</sub> — La(OH) <sub>3</sub>	7.9	4.8
85	Ca(OH) <sub>2</sub> — La(OH) <sub>3</sub>	(18.5)7.7	7.0
591	Ca(OH) <sub>2</sub> — La <sub>2</sub> (OX) <sub>3</sub>	(40.1)38.2	16.0
592*	Ca(OH) <sub>2</sub> — La <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	(4.3)	—
621	Ca(OH) <sub>2</sub> — La(OH) <sub>3</sub>	(20.0)16.7	9.9
622	Ca(OH) <sub>2</sub> — La(OH) <sub>3</sub>	(22.5)20.9	5.32
221	Ca(OH) <sub>2</sub> — La(OH) <sub>3</sub>	(16.6)	—
222	Ca(OH) <sub>2</sub> — La(OH) <sub>3</sub>	(19.0)17.5	19
223*	Ca(OH) <sub>2</sub> — La(OH) <sub>3</sub>	20.8	38
701*	Ca(OH) <sub>2</sub> — La <sub>2</sub> (OX) <sub>3</sub>	(35.5)30.2	23

これらの結果から定性的に次のことが知られた。(1)塩化カルシウム—水酸化ランタンの系は収率が低い。(2)水酸化カルシウム—炭酸ランタンの系は収率が低い上に、10時間照射をおこなうと放射線分解が大きくなり全く濃縮されない。(3)水酸化カルシウム—水酸化ランタンの系では収率10~20%、濃縮係数5~20が得られる。(4)水酸化カルシウム—シウ酸ランタンの系では収率が高く40%近い値が得られるが濃縮係数は20前後である。10時間照射によっても炭酸ランタン程の放射線分解は起らない。(5)水酸化カルシウム—水酸化ランタンの系でドライアイス温度での照射と室温での照射は結果に影響を与えない。(6)水酸化カルシウムと水酸化ランタンの混合法は均質系で同時に沈澱させたものより、それぞれを別々に作ったのちに混合したものの方が濃縮係数がよい。(7)最純のカルシウム(Merk社製のメタル)を用いても(γ,p)反応による<sup>42</sup>Kと<sup>43</sup>Kおよび不純物として<sup>34m</sup>Clが生成する。(8)関東化学製試薬特級の水酸化カルシウムからはほかに不純物として<sup>24</sup>Na, <sup>83,85</sup>Srなどが副成する。(9)イオン交換分離の結果から、ランタン相に含まれる放射性物質は<sup>34m</sup>Cl, <sup>24</sup>Na,



$^{42}\text{K}$ ,  $^{43}\text{K}$ ,  $^{45}\text{Ca}$ ,  $^{47}\text{Ca}$ ,  $^{83}\text{Sr}$ ,  $^{85}\text{Sr}$ ,  $^{47}\text{Sc}$ ,  $^{140}\text{La}$  などがあるが、これらの元素はカルシウムフラクションとは完全に分離可能である。

現在までに得られた結果からは水酸化カルシウムとシウ酸ランタンまたは水酸化ランタンの系が最も良いものと思われるが濃縮係数が十分高いとはいえず、結果の再現性も十分ではない。さらにターゲットの混合比を変えるなどして検討したい。

以上カルシウムについておこなった実験を塩化セシウムと水酸化ランタンの系についても検討し  $^{132}\text{Cs}$  の濃縮の可能性について報告する。

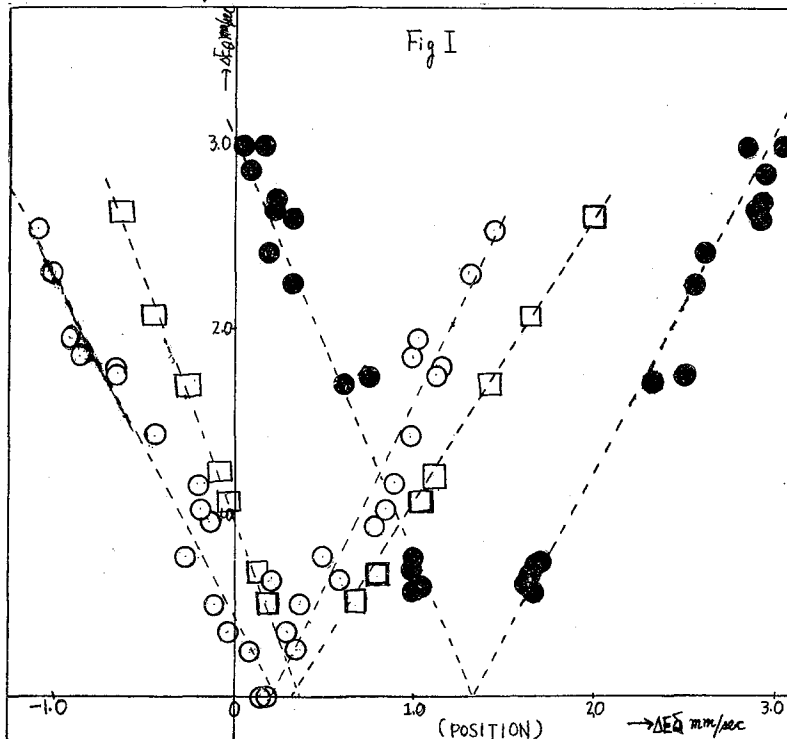
## 4A5 鉄化合物のメスバウアー効果

東芝中研

吉岡亨 ○河野宏子

1. 序 鉄化合物のメスバウアースペクトルの測定は、多数の化合物について、盛んに行われており、実験データはかなり豊富である。しかし *isomer shift* ( $\delta$ ) と *quadrupole splitting* ( $\Delta E_Q$ ) とを、各化合物の電子状態または構造に関係づけさせるための解析は、未だ定性的な議論の段階である。ところでこれら  $\delta$  と  $\Delta E_Q$  の間には、全く経験的に、極めて簡単な相関関係のある<sup>(1)(2)</sup> <sup>(化合物の存在する)</sup> ことが確かめられている。もしもこの  $\delta$  と  $\Delta E_Q$  の間の相関関係(直線的)が、全ての鉄化合物について成立しているならば、スペクトル解析によって、電場勾配の符号が判定できる可能性がある。そこで我々は、今までに測定された200近く<sup>(3)</sup>の data について直線性を中心にまとめてみた。

2.  $\Delta E_Q$  と  $\delta$  の間の相関関係 今までに測定された data を Fig I に示す。縦軸に  $\Delta E_Q$  の大きさを横軸には、吸収の位置をとることにする。これらは大別して3つの group になる。オ1の group では、 $M_3[Fe(CN)_6]_2$ <sup>(4)</sup> の系列が最も代表的で、取り扱いが簡単をようである。R:  $Fe(CO)_4$ <sup>(1)</sup> の系列も代表的な例と考へることが出来る。オ2の group に属するものは、*Sulphide*<sup>(2)</sup> *rare-earth ferrite*<sup>(5)</sup>,  $(NaPO_3)_n-Fe_2O_3$  系<sup>(6)</sup>、無機3価のイオン化合物<sup>(7)</sup> 等がある。オ3の



group には主として、2価の化合物が属する。これら3つの group に特徴的なことは次のようである。

(i) 同系統の化合物は、ほぼ同一直線上に来る。

(ii) オ1の group とオ2の group の勾配とは、あたかも軸対称のようになっている。

(iii) オ3の group の位置は1, 2の group とかなりかけ離れて存在する。

以上ような関係を議論するためには、いろいろの人達の data を決つた方法で整理し直す必要がある。

3. 実験データの標準化   メスバウアー効果に於いて、isomer shift( $\delta$ )は、線源と吸収体の相互の4s電子密度の差に比例した量としてあらわされているために、得られたdataは用いた線源の種類によっても、吸収体のstandardの種類によっても、当然変わってくる。これらのdataを同一の次元に引き直して、相互の比較もあるには、R.H. Herber<sup>8)</sup>によって提唱された方法を用いるのが便利である。この方法を用いるにはオ一表を利用するとよい。

4.  $\Delta E_0$ と $\delta$ の間の関係式   RemyとPollakは、 $\Delta E_0$ と $\delta$ との間にlinear relationが成り立つとして、

$$\delta = c + b \cdot \Delta E_0 \quad (1)$$

とおいた。ここでC及びbは実験値から求まる量である。 $\Delta E_0$ の2つのpositionの位置は、 $m = \pm \frac{1}{2}$ 間のtransitionに対応するものを $\Delta E_{01}$ 、 $m = \pm \frac{3}{2}$ の間のtransitionに対応するものを $\Delta E_{02}$ とおけば、(1)式より、

$$\Delta E_{01} = \delta + \Delta E_0 = c + (b+1)\Delta E_0 \quad (2)$$

$$\Delta E_{02} = \delta - \Delta E_0 = c + (b-1)\Delta E_0$$

Fig I のdata から勾配を求めると、 $(b-1) \div -1.5 \pm 0.3, (b+1) \div 0.85 \pm 0.2$  となり、殆んどの系列について一定の勾配系数となる。オ1のgroup とオ2のgroup では、左右が丁度逆の関係になる。

[オ一表：種々のSOURCE MATRICESとREFERENCE について、電場勾配の向きがお互に逆向きになっていると解釈せよ。]

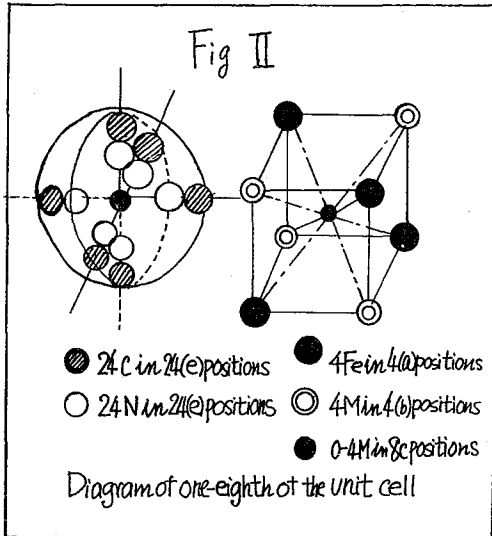
ABSORBERのNitroprusside Standardからのズレ]

<sup>57</sup> Co source or reference	isomer shift of standard	isomer shift from standard	
Pt	-0.607 mm/sec	0.607 mm/sec	
Cu	-0.483	0.483	
Pd	-0.442	0.442	
Fe		0.348	
		0.351	
K <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]·3H <sub>2</sub> O		0.215	
310SS Vacuumum	-0.182	0.182	
302SS	-0.175	0.175	
Cr	-0.075	0.075	
N <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]·2H <sub>2</sub> O		0	
化合物	格子定数	金属の電気陰性度	金属のイオン半径
Cu <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sub>2</sub> <sup>9)</sup>	10.12	1.9 (Cu <sup>2+</sup> )	
Ni <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sub>2</sub> <sup>9)</sup>	10.22	1.8 (Ni <sup>2+</sup> )	
Co <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sub>2</sub> <sup>9)</sup>	10.23	1.8 (Co <sup>2+</sup> )	
Cd <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sub>2</sub> <sup>9)</sup>	10.66	1.7 (Cd <sup>2+</sup> )	0.97 (Cd <sup>2+</sup> )
Zn <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sub>2</sub> <sup>9)</sup>	10.38	1.6 (Zn <sup>2+</sup> )	0.74 (Zn <sup>2+</sup> )
Ag <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sub>2</sub> <sup>9)</sup>		1.9 (Ag <sup>+</sup> )	1.26 (Ag <sup>+</sup> )
K <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>10)</sup>		0.8 (K <sup>+</sup> )	1.33 (K <sup>+</sup> )

[オニ表：各化合物に対するパラメーターの変化]

5. Ferri cyanide系に於ける直線性。

Fig I中に示されている化合物の一連の系列のうちでも、Ferri-cyanideは、その構造がよく分っていること、簡単な形をしていること等の理由から、特に直線性のパラメーターを探るのに便利であらうと思われる。Ferri-cyanideの構造はFig IIに示す。この図から分るようにZn~Niの金属が、定められた格子の位置に来るとき、その種類によって格子常数は多少の変化を示す。(オニ表)しかしこの変化は、 $\delta$ および $\Delta E_0$ の変化に殆んど無関係であることから、直線性を説明するパラメーターとしては、善へにくい。次にイオン半径の変化を調べても、(オニ表)やはり同様な困難に直面する。これに反しパラメーターを金属の電気陰性度にとるときは、かなりこのような困難さは緩和されるように見える。(オニ表)。



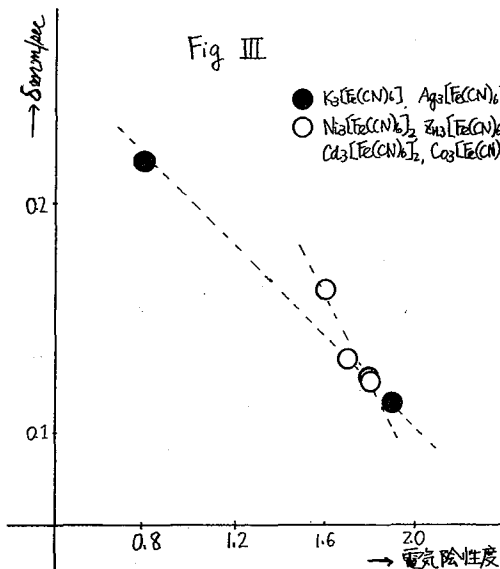
電気陰性度( $\chi$ )と isomer shift ( $\delta$ ) の関係を Fig 3 に示す。 $\chi$  と  $\delta$  の相関関係は、この他にも鉄とオホ族元素との化合物 ( $\text{FeO}$ ,  $\text{FeS}$ ,  $\text{FeSe}$ ,  $\text{FeTe}$ ) または鉄とハロゲン元素の系列についてもたしかめられていて、<sup>11)</sup> <sup>12)</sup> この直線関係は、可成り一般的に成り立つと言え、<sup>13)</sup> 此に反して、 $\chi$  と  $\Delta E_Q$  の間の直線関係は、PQR の実験によつて、<sup>14)</sup> ごく一部の錯化合物について成り立っていることが確かめられてはいるものの、Ferri cyanide については未だ確認されていないため、問題は今後の研究にまつことが多い。

6 直線性を示さない系

Ferri Cyanide が直線性を示す方の代表的な系であるとすれば、無粋 2 価の化合物は、直線性を示さない

代表的な系であろう。大体の傾向は、イオン化合物は直線性が悪いということとも言える。この原因は、例えば Walker 流のモデルで  $\delta$  の変化を説明したとき、 $\Delta E_Q$  の計算をすれば  $\delta$  の変化率の高次の多項式で表わされることになることからいつても、うなずけると思われる。

7 結論 数ある鉄化合物の中で、 $\delta - \Delta E_Q$  が直線関係を示すものは、全体の過半数を占めるが、<sup>この関係と</sup>示さないものもあり、それらは主としてイオン結合をしている化合物に多い。 $\Delta E_Q \approx 0$  のものは何れとも断定できない。直線関係を支配するパラメータは目下研究中であるが電気陰性度 ( $\chi$ ) がかなり有力であるように見える。【文献】



- 1) Collins and Petti; J. C. P 39 (1962) 3433
- 2) Remy and Pollack; App. Phys. Letter (1964) 860
- 3) U. Gonser and R.W. Grant; "Mössbauer Effect Methodology" (I), (1965)
- 4) Y. Takashima and S. Ohashi; Bull. Chem. Soc. Japan 38 (1965) 1684.
- 5) M. Eibschütz; J. App. Phys. 35 (1964) 1071
- 6) Y. Takashima and Y. Tateishi; Bull. Chem. Soc. Japan 38 (1965) 1688
- 7) 10) に同じ
- 8) 3) に同じ. P 1.
- 9) W. Kerler et al, Z. Physik. 175 (1963) 200
- 10) W. Kerler, and W. Neuwirth ibid. 167 (1962) 176
- 11) K. Ono et al J. Phys. Soc. Japan II (1962) 1616
- 12) A. Ito private communication
- 13) 新楽和夫: 「分子科学講座 (12)」 共立出版 (1966)
- 14) 中村大雄: 「化学と工業」 6月号 (1966)
- 15) L. R. Walker et al, Phys. Rev. Letter 6 (1961) 98

#### 4 A 6 $^{119m}\text{Sn}$ ヌスバウアー線源の調製 (核γ線共鳴の化学への応用刊報)

お茶の水大理

○ 荒谷美智\* 佐野博敏\*\*

これまで核γ線共鳴の化学への応用として報告したものはすべて  $^{57}\text{Co}$  14.4 KeV γ線についてであった。これはまず第一条件として  $^{57}\text{Co}$  (線源) —  $^{57}\text{Fe}$  (吸収体) の系では

$$f = \exp\left[-\frac{3}{2} \frac{R}{R_0} \left\{1 + \frac{2}{3} \left(\frac{\pi T}{\Theta}\right)^2\right\}\right]$$

によって示される無反跳γ線放出, あるいは吸収の確率が充分大きく, 室温でも共鳴観測が容易であるということによっている。ここで  $R$  は反跳エネルギー,  $\Theta$  は固体のデバイ温度である。上の式からおきかかると, 無反跳γ線の観測には, 反跳エネルギーはたがってγ線のエネルギーが小さく, また, デバイ温度が大であることが必要である。このような条件が容易に満たされるものとして,  $^{57}\text{Co}$  のほかに  $^{119m}\text{Sn}$  が知られている。スズは錯体や有機金属化合物など興味ある化合物ととんでいるので, われわれは核γ線共鳴の化学への適用範囲を広げる目的で  $^{119m}\text{Sn}$  ヌスバウアー線源を調製した。

#### 同位体分離

$^{119m}\text{Sn}$  は  $^{118}\text{Sn} (n, \gamma) ^{119m}\text{Sn}$  によってえられる。 $^{118}\text{Sn}$  の存在比は 24.01% であって, 濃縮による共鳴効果の増大が期待できる範囲内にあると考えられるので, 中性子照射にすぎだつて同位体分離をおこなった。また  $^{118}\text{Sn}$  の存在比は 8.58% であり, この場合は吸収体として用いたときの, 濃縮による共鳴効果増大がいちじるしいと考えられるので,  $^{119}\text{Sn}$  も同時に分離することをした。同位体分離は東京大学原子核研究所同位体分離共同利用によりおこなった。分離方式は電磁分離である。分離器は巨大質量分析器で, イオン源, 加速系, 磁場および捕集部から成り立つ。イオン源は高圧をかけられるようにしてあり, ここで目的の物質をふくむ蒸気について低電圧ア

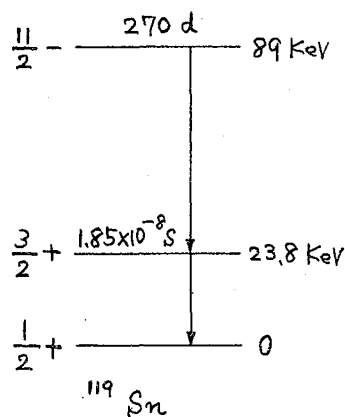


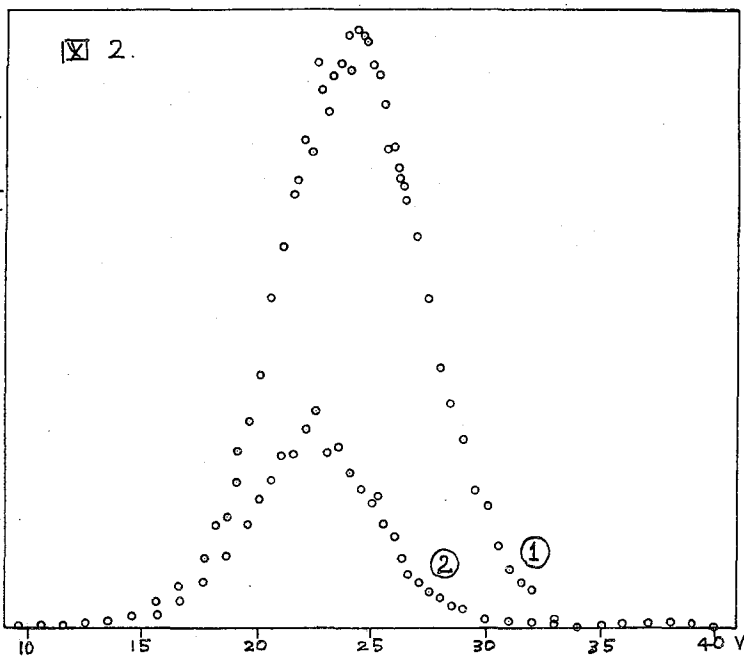
図 1.

\* 理化学研究所 \*\* Rutgers, the State University

ク放電をおこなう。プラズマが発生したらイオン源を高圧にして、イオン流として引き出すとともに加速し、磁場で分けて後、各質量数ごとに別の捕集箱を導入して捕集する。イオン源物質の条件は、イオン源温度制御と関連しており、最高加熱温度のいかによる。現在は600°C位まで、これ以下の温度で約 $10^{-3}$  mm Hg以上の蒸気圧をもつことである。さらにはのぞましいことは室温附近の温度でmm Hg程度の蒸気圧をもつこと、この場合はイオン源で加熱することなく、蒸気そのものを外部から直接イオン源におくることができ、イオン源の温度制御は不要で、可変リーク操作でプラズマの条件をきめることが容易にできる。イオン電流の効率からいえば、イオン源物質として単体を用いることが最もよい。スズの場合、金属スズは蒸気圧がきわめて低く、 $10^{-3}$  mm Hgとなるのは1000°C以上を要し、上にはべた条件にあうものとしてハロゲン化物を用いた。 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{SnCl}_2$ 、 $\text{SnCl}_4$ のうち、 $\text{SnCl}_2$ が最もよいことがわかった。 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ は使用中までも、イオンがでなくなり、おそらくオキシ塩化スズに変化するものと考えられる。長時間分離には使えない。 $\text{SnCl}_4$ は蒸気圧の点からいえば最もよいが、サイドバンドが多く、 $\text{SnCl}_2$ にくらべて電流効率ははるかにおちる。実際の分離はすべて $\text{SnCl}_2$ を用いておこなった。捕集箱

の材質は、質量数と合金生成を考慮して銅を用いた。セラファイトもよく思われるものであるが、スズのように質量数が大きいイオンに対しては損傷が大きい。Snイオンは捕集箱の底の面に直接あたってスパタリングをおこし、各側面に析出する。大量に析出したときは、薄膜状にはく離してくる部分もある。これらの薄膜はいずれも、目的物質と捕集箱

計  
数  
率  
(  
任  
意  
単  
位)



物質とからなっている。=れらを溶解して、銅その他の共存物質から分離、精製した。捕集は9日間連続でおこなひ、捕集箱に入ったイオン電流の積算は118, 119の合計で、47.59 mAhであった。=れは $^{118}\text{Sn}$  156.6 mg,  $^{119}\text{Sn}$  55.6 mgに相当する。電流は平均0.5 mA 最高0.8 mAであった。=れを $\text{SnO}_2$ として、質量数118の箱から164.7 mg, 119の箱から63.8 mgをえた。電流値からみた収率は、118 試料83.8%, 119 試料90.4%であった。118 試料中の $^{118}\text{Sn}$ は83.0%,  $^{119}\text{Sn}$ は17.0%で=のニリはその他の同位体合計である。また119 試料中の $^{119}\text{Sn}$ は70.2%,  $^{118}\text{Sn}$ は29.8%である。

計数率 (任意単位)

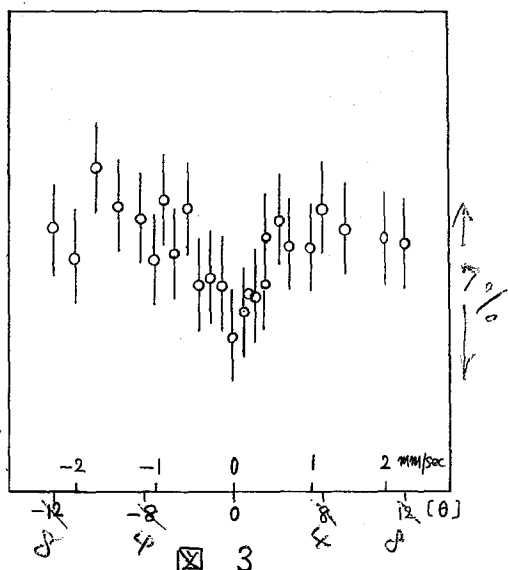


図 3

### 中性子照射および線源の性質

以上のべた $^{118}\text{SnO}_2$ につき、日本原子力研究所JRR-2大学共同利用により中性子照射をおこなった。試料は石英管に封入し、垂直実験孔(No.4)で照射した。全中性子束は $4 \times 10^{13}$ , 照射時間は130時間である。図1は $^{119m}\text{Sn}$ の崩壊図式を示す。 $\beta^-$ 励起状態から $\beta^-$ 励起状態への遷移では内部転換が大きく、 $\gamma$ 線は23.8 KeVのみである。=れが共振に關する $\gamma$ 線である。ただし、内部転換電子によるSnの24.1 KeV K X線がかさかっている。=れはPdの吸収端でカットする=とができる。図2に $\gamma$ 線スペクトルを示した。曲線1は吸収板なし、曲線2は0.1 mmのPdを通して測定したものである。線源としては、 $^{119m}\text{SnO}_2$ を直径8 mm, 厚さ0.5 mm程度に圧縮したものをセロテープで封入して使用した。相対速度目盛をつけるための標準吸収体としては $\text{SnO}_2$ を用いた。吸収体の厚さはSnで $10 \text{ mg/cm}^2$ である。(図3) 相対速度をあたえるために回転円板方式をとっており、モーターは4 r.p.m.である。スズの異性体シフトは一般に大きいので、 $\theta$ の小さいところで使用するためには8~10 r.p.m.が適当と考えられる。

同位体分離については、東京大学原子核研究所同位体室千田勝久氏の御力に負うところが多い。また同室の岩田克彦氏のお世話に恵まれた。=に謝意を表す。

#### 4 A 7 メスバウアー効果の化学への応用(オア報) 鉄錯体の固相における分解反応の研究

東大・理・化

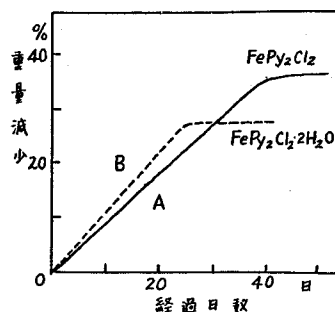
斎藤 信房 ○富永 健

**目的.** メスバウアー効果の観測可能な原子核 ( $^{57}\text{Fe}$  など) を含む化合物では、そのメスバウアースペクトルの解析によって得られる異性体シフト ( $\delta$ ) や四極子分裂 ( $2\mathcal{E}$ ) などの値から酸化数、結合の性質、構造などが推定できる。われわれは、固体中における種々の化学変化を固体のままの状態を検出するための手段としてメスバウアー効果を応用することに着目し、これまでに、放射線分解および光分解<sup>1)</sup>、熱分解<sup>2)</sup> などの結果生じた酸化数や構造の変化をメスバウアースペクトルによって研究してきたが、本報では、鉄ピリジン錯体を空気中および乾燥状態で保存した際に行われる分解反応について報告する。

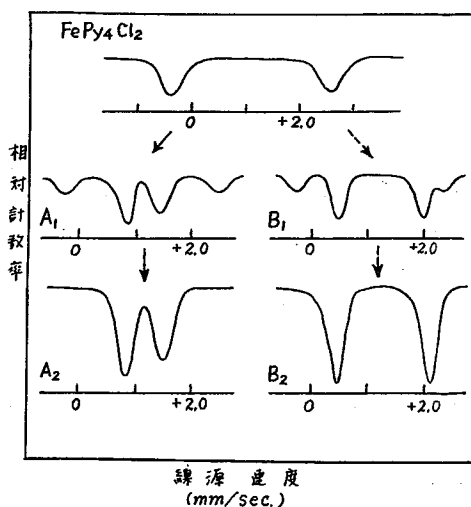
**実験方法.** 鉄ピリジン錯体  $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{PY})_4\text{Cl}_2$  を空气中(水蒸気の存在下)およびデシケーター中(乾燥状態)で保存し一定時間ごとにその重量変化、DTA 図、メスバウアースペクトルなどの測定を行い、また化学分析を行った。メスバウアースペクトルの測定装置は、 $^{57}\text{Co}$  線源 ( $\text{Cu}$  に電着) に任意の一定速度とある駆動部分とシンチレーション計数管およびシングルチャネル波高分析器を含む線測定部分から成っている。スペクトルの測定は主として室温 ( $17 \pm 1^\circ\text{C}$ ) で行われた。

**結果.** 空気中でも、デシケーター中でも、この錯体は配位子 (py) の一部を徐々に失って分解するが、それぞれの場合に異なる分解生成物とある。オ1図のAはデシケーター中、Bは空気中での分解による重量変化を示す曲線だ、水平部分はそれぞれ  $\text{FePy}_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{FePy}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  の生成に基づく重量減少としてよく説明できる。

室温でのメスバウアースペクトルの測定結果の一部をオ2図に示す。出発物質  $\text{FePy}_4\text{Cl}_2$  のスペクトル(最上段に示す)は大きな四極子分裂を有する二本の吸収線から成る ( $\delta = 1.11 \text{ mm/sec}$ ,  $2\mathcal{E} = 3.01 \text{ mm/sec}$ )。デシケーター中での分解生成物のスペクトル ( $\text{A}_2$ ) では分裂は著しく減少し ( $\delta = 1.13 \text{ mm/sec}$ ,  $2\mathcal{E} = 0.51 \text{ mm/sec}$ )、かつこれは既報<sup>2)</sup> の  $\text{FePy}_2\text{Cl}_2$  のスペクトルと完全に一



オ1図:  $\text{FePy}_4\text{Cl}_2$  の重量変化



オ2図: メスバウアースペクトルの変化



致している。分解が約50%の段階のスペクトル(A1)は、出発物質とA2とのスペクトルをほぼ1:1の比で合成したもので、固相中での両者の共存を示している。

空気中での分解生成物のスペクトル(B2)は、かなりの程度の分裂を示し( $S=1.21\text{mm/sec}$ ,  $2E=1.61\text{mm/sec}$ ), 明らかにA2とは異なったものである。中間段階のスペクトル(B1)は、出発物質との共存状態を示している。このように、出発物質中のAまたはBの吸収線は、分解反応の進行に伴ってほぼ定量的にその強度を増すことが見出された。

空気中では平衡に達したBの生成物をデリテーター中に移すと、水二分子に相当する重量減少が見られ、またメスバウアースペクトルもB2からA2に変化するので、Aの生成物すなわち $\text{FePy}_2\text{Cl}_2$ に変化したものと考えられる。これをふたたび空気中にもどすと水二分子に相当する重量が増加し、スペクトルもB2にもどる。このように水蒸気の存在する空気中と乾燥状態とでのA, Bの化学形は相互に可逆的に変化し得るものである。また、このように可逆的变化を反復していると、配位子のピリジンの一部がさらに徐々に失われ、 $\text{Fe}^{\text{II}}$ の一部は酸化されて3価となることがメスバウアースペクトルから推定される。

重量変化、メスバウアースペクトル、DTAなどの結果から $\text{FePy}_4\text{Cl}_2$ のデリテーター中での分解生成物は $\text{FePy}_2\text{Cl}_2$ 、水蒸気を含む空気中での分解生成物は $\text{FePy}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ であると考えられる。

#### 文 献

- 1) N. Saito, H. Sano, T. Tominaga and F. Ambe, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **38**, 681 (1965).
- 2) T. Tominaga, T. Morimoto, M. Takeda and N. Saito, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, in press.

九大理

○高島良正・大橋茂

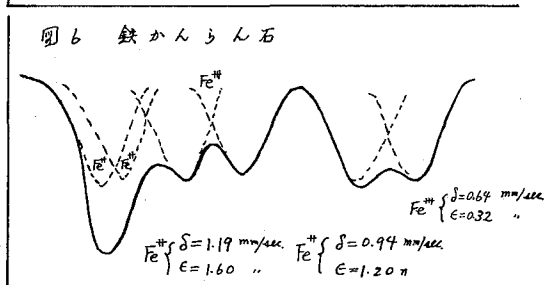
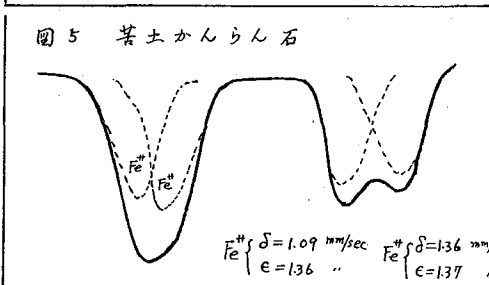
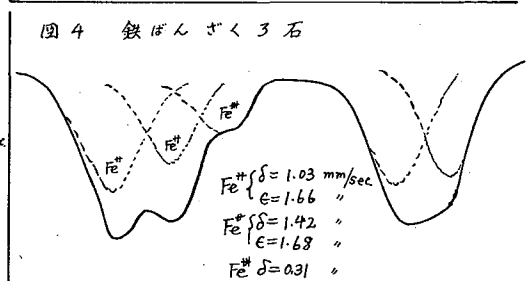
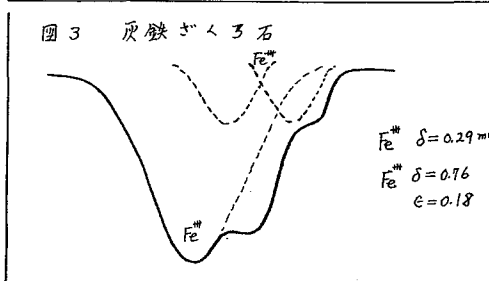
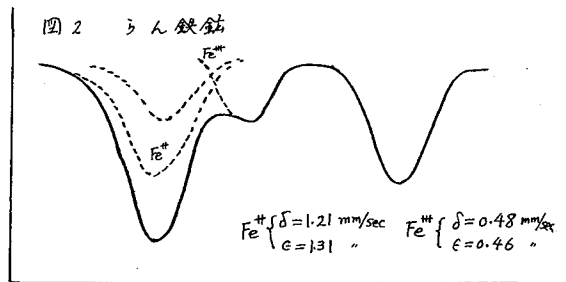
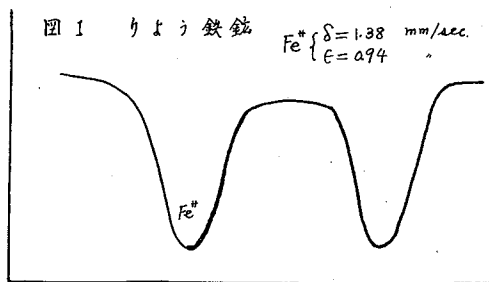
演者は一昨年のオーストラリア放射化学討論会で、「数種の鉄鉱物の Mössbauer スペクトル」という題目で報告したが、今回はさらに広範囲にわたる各種鉱物について測定を行ない、前回のを発展させた結果について報告する。

実験方法は前回と大体同様で、 $^{57}\text{Co}-\text{Cu}$  線源 - 回転円板型吸収体 -  $\text{NaI(Tl)}$  検出器 - 400 チャンネル波高分析器の系を用い、14.4 Kev の  $\gamma$  線の  $^{57}\text{Fe}$  による吸収を測定し、Doppler 速度の関数として吸収率を描いた。測定法の細部には若干改良を加えたので、スペクトルは以前より滑らかな曲線を描くようになった。

鉱物試料としては、Zeeman 分裂を示す酸化物、硫化物などの鉱物は、現在用いている測定装置などのような広い Doppler 速度領域における精密測定に適さないのを避け、主としてケイ酸塩鉱物を用いた。すなわち、輝石族（普通輝石、透輝石、灰鉄輝石）かんらん石族（基土かんらん石、鉄かんらん石）、ざくろ石族（鉄ばんざくろ石、灰鉄ざくろ石）、黒うんも、電気石、角閃石、珪灰鉄鉱、斧石などである。なお比較のためにケイ酸塩以外の鉱物（りょう鉄鉱、らん鉄鉱など）も測定した。

天然の鉱物種のメスバウアー・スペクトルを測定する主な目的は 1) 今までそのような試料の測定例が少なくないので、各鉱物のスペクトルを得て形の特徴を観察する。2) 2価の鉄と3価の鉄の混合の様相を観察し、スペクトルからそれらの混合比を決定できるかどうかを明らかにする。3) 鉱物中の2価および3価の鉄の含有量の同時非破壊分析が可能かを検討する。4) メスバウアー・スペクトルから *isomer shift*  $\delta$  および *quadrupole splitting*  $E$  の値を求め、鉱物の結晶構造～化学構造に関する知見を得る、ことなどである。しかし、この中で2)および3)の事項は現在用いている装置では、主に  $\text{NaI(Tl)}$  結晶の劣化のために、定性的な意味でのみで可能であることがわかった。そこで今回は特に1)および4)の事項について考察した。

一般的にいつて、りょう鉄 ( $\text{FeCO}_3$ ) やらん鉄鉱などケイ酸塩以外の鉱物は通常の化合物同様比較的単純なスペクトルを示すか、ケイ酸塩鉱物はかなり複雑なスペクトルを示し、解析が難しくなる。これはケイ酸塩鉱物に含まれる鉄の結晶構造上たゞ一つの決まった位置に存在するのではなく、二つ以上の位置をとっていることを示している。また異種鉱物間ではケイ酸が鎖状、平面状、環状構造と異なっているため、それらに結びつく鉄原子の示す *isomer shift* や *quadrupole splitting* の値にかなり大きな相違がみられた。測定した鉱物試料は全部で17個であるが、こゝには二・三の例をあげスペクトルの持つ意味を述べる。スペクトルが複雑にはれ違つた解析、したがって違つた解釈も可能になつたが、こゝでは演者の最良と思われ了解析をあげる。



各図で縦軸はγ線吸収率、横軸はDoppler速度であるが目盛は図によって違っている。図の実線は得られたスペクトルで、点線はそれを解析して得たものである。図1に示したりょう鉄鉱のスペクトルは通常の2価の鉄のイオン性結合をもつた化合物のそれと類似している。このことはりょう鉄鉱が、ゆかみのない六方晶形菱面体をしており結晶はイオン結晶であることを意味する。図2のりん鉄鉱では2価と3価の鉄各一種が混在し、3価の鉄はそのδ値から、風化によって生成した酸化鉄であると推察される。なおこの試料は大分県姫島産のものであり、兵庫県神戸産のものはδ、ε値は似ているがスペクトル全体の形は異なるものが得られた。このようにマスバウアースペクトルからその鉱物の産地が判定される。図3の灰鉄ざく石は3価の鉄も2種類含み、その一方は対称性の良い位置にあり、他方少量含まれるものは対称性の悪い位置にあることを示している。灰鉄ざく石の化学式は通常  $\text{Ca}(\text{Fe}^{2+}, \text{Ti})_2\text{Si}_2\text{O}_7$  と書かれるが、一部の鉄原子はカルシウムの位置に入ったため2種の鉄が観察されたものと考えられる。図4に示した鉄ばんざく石では2価鉄が2種、3価鉄が1種含まれる。この3価の鉄はδ値から風化生成物ではなく、結晶格子の特定位置に存在するものである。図5の苦土かんらん石は結晶構造上違った位置にある2種の

2価鉄をほぼ等量含んでいることを示す。図6の鉄かんらん石が、最も複雑なスペクトルの例であるが、2価鉄を2種類、それにならう多量の3価の鉄を含んでいることを示す。 $\epsilon$ 値が比較的大きいのは斜方晶形の結晶がかなりゆがみをもっているためであらう。その他の鉱物についてもメスハウースベリトルから得られた知見について述べる。

4 A 9

( $n, p$ ) 反応によるリン-イオウ系化合物の化学的研究  
 硫化リン

九 大 理      ○ 次 本 菊 次 郎, 仲 山 雄 之 助, 前 田 米 蔵, 高 島 良 正, 大 橋 茂

- リン-イオウ系化合物の $^{32}S(n, p)^{32}P$ により生じる放射性リンについて
- 1) 放射能分布を調べる: とくに、ホット $^{32}P$ 原子の最終的に安定化する化学状態およびホットアトム反応機構の化学的説明,
  - 2) 比放射能の高い各種リン酸塩の反跳合成を目的とする。

この研究の一環として、リンとイオウのみから構成され、白リンに似た鳥かご形の構造を持つ四種の硫化リンととりあげた。照射には京都大学原子炉実験所 KUR を使用し、照射時の炉内でのアニーリングを防止するためにドライアイス温度で照射を行なった。

照射試料は二硫化炭素と水と振って二相間の分配比を求め、水相中のリン酸塩についての放射能分布を調べることにし、目的 1) 2) の手がかりをつかもうと試みた。

[ 実 験 ]

a) 試料および試薬

試料として単一化合物として安定に存在すると確認されている以下 4 種の硫化リンを使用した。

	融点 (°C)	沸点 (°C)	CS <sub>2</sub> 100g 中の溶解度 (g, 17°C)	冷水との反応	空気中に放置したときの安定度
① 三硫化四リン (P <sub>4</sub> S <sub>3</sub> )	171~172.5	407~408	100	ほとんど変化せず	徐々に酸化
② 五硫化四リン (P <sub>4</sub> S <sub>5</sub> )	170~220	—	ca. 10	—	—
③ 七硫化四リン (P <sub>4</sub> S <sub>7</sub> )	305~310	523	0.029	かなり容易に分解	分解
④ 十硫化四リン (P <sub>4</sub> S <sub>10</sub> )	286~290	513~515	0.222	徐々に分解	徐々に分解

P<sub>4</sub>S<sub>3</sub>, P<sub>4</sub>S<sub>10</sub> は化学用市販品を精製し<sup>1)2)</sup>, P<sub>4</sub>S<sub>5</sub>, P<sub>4</sub>S<sub>7</sub> は当研究室にて合成精製としていた<sup>3)4)</sup>。CS<sub>2</sub> も常法に従って精製したものを使用した。

b) 中性子照射

0.3~0.4g の試料をカプセルに密封した後、厚さ 0.5mm のカドミウム箔にて二重に包み、ラビット内に入れた細かく砕いたドライアイスと詰めて照射を行なった。照射は京都大学原子炉実験所 KUR-1 圧気輸送管 No.3 (2MeV. 以上の中性子束 ~ 10<sup>14</sup> n/cm<sup>2</sup>sec) を使用し、23K は 3 回ドライアイスと補充しながら合計 30 分間照射した。以後の試料の保存はドライアイス中で行った。

c) 照射試料の β, γ スペクトロメトリ

検出体としてプラスチックシンチレータ - および NaI(Tl) を用い 400 チャンネル PHA にエネルギー分析を行なった。

d) 二硫化炭素 - 水相間の分配

50 ml. 分液ロート中に、15 ml. の CS<sub>2</sub>, 15 ml. の水および 10 mg. の照射試料を入れ 15 分間振

(n.p)反応に由来するリン-イオウ系化合物の化学的研究  
 第1報 硫化リン

九 大 理

○ 氏 不 爾 次 郎, 仲 山 雄 之 助, 前 田 栄 蔵, 高 島 良 正, 大 橋 茂

2. うしK後1時間放置し、両相を分離して不溶物をろ過して除き放射能測定を行なった。

e) 水相中の放射性リンの分離と放射能分布の測定

Dowex 1×8, 100~200 mesh, CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>型樹脂 10 ml. をカラムにつめ、分配後の水相 10 ml. を charge して gradient elution により分離した。mixing bottle, 0.1M CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub> 250 ml., reservoir, 0.6M CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub> に 5 ml. フラクションで 500 ml. と流速 0.5~1.0 ml./min. ともって溶離し、この mixing bottle をそのまゝにし reservoir, 1.2M CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub> に切換え、更に 500 ml. 溶離を続けた。各フラクションを 1 ml. を試料皿にとり蒸発乾固して、自動試料交換装置付低バックグラウンド放射能測定装置で測定し、放射能分布を求めた。

[ 結果 ]

a) 照射試料の β, γ スペクトロメトリー

試料の β スペクトルは、日本放射性同位元素協会より購入した <sup>32</sup>P の β スペクトルと完全に同形であり、内部転換電子によるピークは見受けられない。

試料の γ スペクトルには 542 KeV. に一本の明白なピークが存在する。これは <sup>76</sup>As による ~~550 KeV~~ 550 KeV に相当するものと思われる。

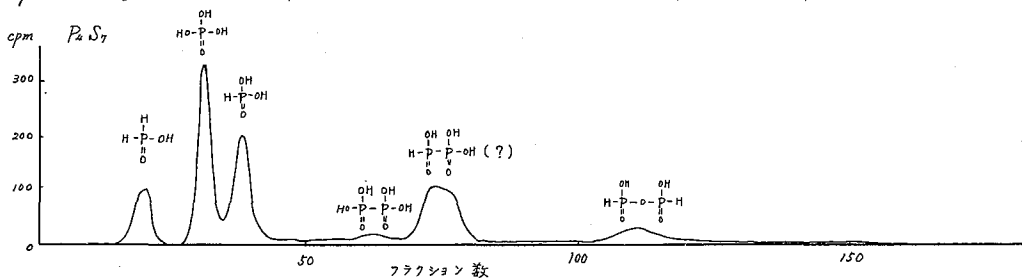
b) 二硫化炭素-水相間の分配比

試料	P <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> S <sub>5</sub>	P <sub>2</sub> S <sub>7</sub>	P <sub>2</sub> S <sub>10</sub>
分配比	1.41	0.20	0.060	0.085
	1.74	0.17	0.087	0.095

分配比と二硫化炭素中の溶解度の間には相関関係が存在する。これは P<sub>2</sub>S<sub>3</sub> の <sup>場合</sup>CS<sub>2</sub> への溶解度は非常に大きく、水中ではほとんど変化せず水に対する溶解度も小さい率実を考えると P<sub>2</sub>S<sub>7</sub> の約 40% は再結合してはいはいと思われる。

c) 水相中の放射性リン

gradient elution による水相中の放射性リンの溶離曲線の一例を次に示す。



このように分離されたピークの百分率を charge した試料溶液の全放射能に対して計算する

(n.p)反応によるリン-イソウ系化合物の化学的研究  
 第1報 硫化リン

九大理

○氏本有次郎, 仲上雄之助, 前田木蔵, 高島良正, 大橋茂

と次の表のごとく作る。

試料	次亜リン酸	亜リン酸	亜リン酸	三者合計	回収率	その他
$P_2O_3$	8.6%	19.4%	25.7%	53.1%	72.2%	ほとんど認められず。
$P_2S_5$	5.1	28.2	14.7	48.0	66.9	$\overset{\cdot}{P}-\overset{\cdot}{P}(?)$ 5.9%, $\overset{\cdot}{P}-O-\overset{\cdot}{P}$ , $\overset{\cdot}{P}-\overset{\cdot}{P}$ , $\overset{\cdot}{P}-O-\overset{\cdot}{P}$ ... わずか
$P_2S_7$	7.3	25.8	23.0	56.1	96.0	$\overset{\cdot}{P}-\overset{\cdot}{P}(?)$ 12.4, $\overset{\cdot}{P}-O-\overset{\cdot}{P}$ , $\overset{\cdot}{P}-\overset{\cdot}{P}$ , $\overset{\cdot}{P}-O-\overset{\cdot}{P}$ ... わずか
$P_2S_{10}$	1.2	43.2	21.4	65.8	97.1	$\overset{\cdot}{P}-\overset{\cdot}{P}(?)$ 21.1,