

【 4 】

氏 名	小 山 睦 夫 こ やま むつ お
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	理 博 第 3 8 号
学位授与の日付	昭 和 36 年 9 月 26 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	理 学 研 究 科 化 学 専 攻
学位論文題目	多重酸化状態をもつ放射性同位元素の分析化学的研究

(主 査)
論文調査委員 教授 藤永太一郎 教授 可知祐次 教授 小寺熊三郎

論 文 内 容 の 要 旨

無担体放射性同位元素のごく希薄溶液では、吸着やラジオコロイド生成などのために、通常の非放射性元素の濃厚溶液中とはイオンの挙動が異なる場合が多い。ことに多重酸化系を示す元素では原子価変化によって、その化学的挙動は一層複雑となって放射性同位元素の分離精製や廃液処理などに際して種々の困難を生じることが知られている。著者は核分裂生成物中において特にこのような問題の多いテクネチウム、レニウムおよびルテニウムに着目し、それらの化学的挙動および分離法について基礎的研究を行なったものである。

第1部はテクネチウムとレニウムの蒸留分離に関する研究である。⁹⁹Tc(半減期20万年)は天然にはまだ発見されていないが核分裂に際しては数パーセントの収率で生成する。従来から行なわれてきているこの元素の分離法としては硫酸あるいは過塩素酸溶液から Tc₂O₇ として蒸留する方法があるけれども、その際同族元素であるレニウムも同時に蒸留されて分離されない。著者は硫酸溶液中においてヒドロキシルアミンのような還元剤を作用させると、テクネチウムは還元をうけて蒸留されなくなるがレニウムは同じ条件下では還元されないから留出してくる事実を見だし、なお還元されたテクネチウムの空気による再酸化を防ぐためにこの蒸留分離を水素または水蒸気の気流中で行なうことによって両者を定量的に分離しうることを示している。

第2部は各種酸化状態のルテニウムの化学的挙動を検討したものである。著者はまず3, 4, 6, 7, 8価といった各原子価のルテニウムが安定に存在しうる条件を検討し、それら各ルテニウムの水酸化第二鉄への共同沈殿における挙動の相違を基礎的に研究している。すなわち臭素水のような酸化剤の共存下で溶液のpHが14をこえる領域では6価が、pHが10ないし14の間では7価が、pHが10以下であれば8価がそれぞれ主な化学種であることを吸収スペクトルと酸化還元電位の考察によって明らかにし、ついで無担体の¹⁰⁶Ruを用い、臭素水存在下における上記ルテニウムの水酸化第二鉄への共沈率を測定し、それら

がいずれも全 pH 領域において共同沈殿しないことを明らかにしている。また別に 3 価および 4 価のルテニウムについても同様の検討を行なっているが、これらの場合には pH が 6 ないし 10 の間において 80% 以上水酸化第二鉄に共同沈殿することを見いだしている。なおルテニウムはアルコールを用いると容易に 4 価に還元されるがレニウムは還元されないから、アルコール還元と水酸化第二鉄への共同沈殿を併用すると両者の分離が可能であることを示している。

以上著者の二部の主論文はテクネチウム、レニウム、ルテニウムといった多重酸化状態をもつ放射性同位元素の主なものについて蒸留や共同沈殿に際しての挙動を系統的に検討し、従来不分明であったそれらの化学的性質を明らかにするとともに分離の基礎的条件を確立したものである。

論文審査の結果の要旨

主論文は、ごく希薄溶液中における化学的性質がまだ充分明らかにされておらず、かつ多重酸化状態を有するために分離や分析が困難であったテクネチウム、レニウムおよびルテニウムの 3 元素について、とくに蒸留ならびに共同沈殿現象におよぼす酸化状態の影響を基礎的に検討したものである。

まず主論文第 1 部は同族元素であるテクネチウムとレニウムの蒸留分離をとりあげて研究したものである。従来両者の分離にはペーパー・クロマトグラフ法、イオン交換法、沈殿分離法などが試みられているが適用しうる量に制限があったり、またこれら以外の元素からの分離が困難であったりする欠点があった。一方硫酸あるいは過塩素酸中から蒸留する方法はテクネチウム、レニウムいずれにも応用されていたが両者の分離はできなかった。著者は硫酸溶液中においてヒドロオキシルアミンを加えればテクネチウムは低原子価に還元されて蒸留されなくなり、レニウムのみ蒸留されることを見だし、なお蒸留時の担体ガスとして水素、炭酸ガス、水蒸気などの気流を用いるとテクネチウムの再酸化を防止しうることを明らかにするとともに、水蒸気蒸留法によってマクロ量からトレース量に至るまでの広い範囲のテクネチウムとレニウムの分離法を確立したものである。

主論文第 2 部は各種原子価のルテニウムの水酸化第二鉄への共同沈殿を検討したものである。核分裂生成物中に含まれる ^{106}Ru の分離にはイオン交換法や共同沈殿法などが適用されてきているが、その化学的挙動が複雑であって、再現性のよい結果が期待し難いものであった。著者はその原因がルテニウムの多重酸化状態にもとづくものであると考え、理論的ならびに実験的にそれぞれの原子価のルテニウムが単独に存在しうる条件を決定したのち各々のルテニウムが水酸化第二鉄へ共同沈殿する挙動の詳細を研究したものである。すなわち各原子価のルテニウムの酸化還元電位の考察にもとづき、溶液に適当な酸化剤または還元剤を加え、pH を変化させてあらかじめ適当な酸化還元電位に保つことによりそれぞれの原子価のルテニウム溶液を調製することに成功している。なおこの際この各原子価のルテニウムはそれぞれの吸収スペクトルにおける極大吸収波長の相違を利用することによって巧みに同定している。その結果、臭素水のような酸化剤の共存した場合、中性から酸性側においては主として 8 価ルテニウムが、弱アルカリ性では 7 価が、強アルカリ性では 6 価が安定に存在しうる化学種であることを理論と実験の双方から確認し、他方適当な条件下で還元剤としてアルコールを用いると 4 価ルテニウムが、ヒドロオキシルアミンを用いると 3 価が生成することを確かめている。このようにして調製した各原子価のルテニウムについて水酸化第

二鉄への共同沈殿率の pH による変化を詳細に検討し、結論として6, 7, 8 価のルテニウムは全 pH 領域において共同沈殿しないが3 価および4 価のルテニウムは中性近傍においてほぼ定量的に沈殿するという顕著な相違を明らかにした。さらにルテニウム, テクネチウムとの還元剤に対する反応性の相違を利用して、共同沈殿法による三者の分離の可能性を述べており、ことにルテニウムの原子価と化学的諸性質の関係を明らかにして従来困難であったその分離を定量的に再現可能にしたという点においてすぐれた研究である。

参考論文5 編もいずれも放射性同位元素を用いる分析化学的な研究であって、うち2 編は放射性同位元素の無担体分離に関するもの、別の2 編はタングステンおよび核分裂生成物の水酸化第二鉄への共同沈殿に関するもの、他の1 編はイオン交換法による重アルカリ元素の分離に関するものであるが、いずれも放射化学、分析化学の立場においてすぐれた成果をあげている。

以上、小山陸夫の論文は理学博士の学位論文として充分価値があるものと認められる。