

## 2. 最近に於ける放射性同位元素の化学への の應用について (紹介)

上田 静男 西沢 和夫

### The Recent Applications of the Radioactive Isotopes for Chemical Researches

*Shizuo Ueda and Kazuo Nishizawa*

(Tachi Laboratory)

We have mainly described recent applications of radio-active isotopes to chemistry since 1947.

(1) The preparation and synthesis of radioactive compounds:-In this paragraph, the methods of preparation or synthesis of the labeled dl-systine, l-serine, nitropteroylglutamic acid and many other inorganic and organic compounds were treated.

(2) Analytical chemistry:-Here, self-absorption curve, method of measurement of radio-activity, micro-analysis by the radio-chemical method etc. were described. We showed that the lower solubilities, e.g., that of thorium pyrophosphate ( $6.1 \times 10^{-5}$ g./liter) etc., could be measured by the radiochemical method.

(3) The mechanism of chemical reactions and exchange reactions:-The mechanism of chemical reactions and exchange reactions would become clear by using the radioactive isotopes. Here we have taken the decomposition of glucose and others as examples.

(4) Physical chemistry:-

i) The study on the surface, e.g., the determination of surface area by means of radio-chemical method.

ii) Measurement of low vapour pressure. By the use of radio-active isotopes, very low vapour pressure, e.g., that of thoriumacetylacetonate ( $3.2 \pm 0.3 \times 10^{-6}$ m.m. at  $100^{\circ}$ ), can be measured.

iii) Determination of ionic transference number in molten salt.  $\text{PbCl}_2$  was used as salt, and RaD as radio-active indicator. The transference number of Pb between  $520^{\circ}$  and  $680^{\circ}$  was 0.1-0.2 and that of Cl, 0.8-0.9.

iv) Diffusion coefficient of Cu in the oxidation of Cu-foil. From the distribution of radio-active Cu in the Cu-oxide, diffusion coefficient, D, was found to be 0.358cm./sec. The activation energy for the oxidation of Cu is  $39 \pm 2$  kcal/mol.

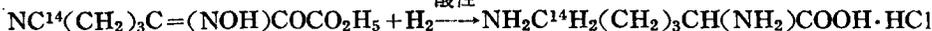
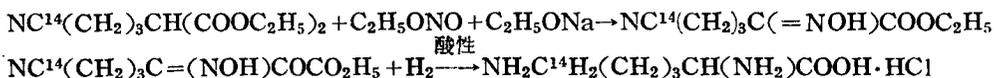
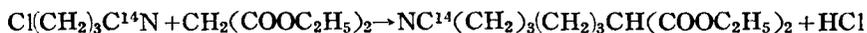
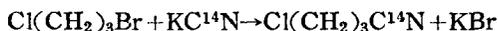
We also described briefly the counter and the error in the experiment.

今回放射性同位元素が輸入され各種の方面でその成果が注目されているが、ことに生物学医学の分野ではその有用性が認められ、例えば生体内の元素轉換過程の追跡に関する研究の如きは著しく飛躍するものと考えられる。化学の分野に於いても可成り古くから放射性物質が用いられており、一例を挙げれば1931年 E. K. Rideal<sup>1)</sup> 2) はポロニウムを用いて表面電位測定装置を考案している。吾々の研究室ではアイソトープを界面化学の研究に用いることを考え最近の文献を調査蒐集したが夫等の中若干のものを以下に紹介しよう。尚かかる種類の総合的な報告は各國でも既に多数発表されている。<sup>3)-18)</sup>

### I) 放射性化合物の調査及び合成

此方面には多くの報告があり、Paneth<sup>18)</sup> 其他<sup>19) 20)</sup> の報も出されているが以下に若干のものを紹介しよう。

#### 1) C<sup>14</sup> を ε 位置にもつ dl-Lysine の合成<sup>21)</sup>



dl-Lysine 蓋酸蓋 Radioactivity: 5.0μ. c/mm.

2) 其他 C<sup>14</sup> を Hydroxymethyl 基に持つ l-Serine<sup>22)</sup> や N<sup>15</sup>-Nitropteroylglutamic acid<sup>23)</sup> の合成も報じられている。

3) 放射性 Cystine の調整<sup>24)</sup> 原爆パイル中に 2gr. の Cystine 結晶を入れ約 1 ヶ月間中性子束に露出する事により Sample は 0.7μ.c./millmole の Radioactivity を獲得する事が出来た。得られた放射能は分子中に生じた S<sup>35</sup> に起因するものと考えられる。但し此方法の有効度は尚低く僅かに約 0.007% の S が放射性となるにすぎない。併し乍らかかる調整法の可能性が確立されたと云う点で注目に値しよう。

次に其の他の有機化合物の合成法を述べる前にその基礎物質となる若干の無機化合物の合成についてのべておこう。

4) Br<sup>\*</sup>CO<sub>3</sub> より CO<sub>2</sub><sup>\*</sup> の生成 各種の方法が考案されているが、Tolbert<sup>25)</sup> は H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> を、Abrams<sup>26)</sup> は PbCl<sub>2</sub> を、又 Skipper<sup>27)</sup> は HClO<sub>4</sub> を用いて何れも成功している。

5) C<sup>14</sup>O<sub>2</sub> より HC<sup>14</sup>N の合成 Asrams<sup>26)</sup> は上記の方法でえた C<sup>14</sup>O<sub>2</sub> を Mg によつて無定形炭素に迄還元した後、NH<sub>3</sub> で 1000°C に加熱する事により 60~70% の收量で HC<sup>14</sup>N が得られる事を報じている。又 <sup>\*</sup>CO<sub>2</sub> を K と NH<sub>3</sub> に混じ 620°C に加熱すれば 96% の收量で HC<sup>14</sup>N が得られる<sup>28)</sup>。

6) C<sup>14</sup>O<sub>2</sub> より有機化合物の合成 以下に2,3の例をあげると、Arrol 等<sup>29)</sup> は C<sup>14</sup>O<sub>2</sub> か

ら 10millimoles 程度の沃化エチールのマイクロ合成 (収量約 80%) に成功している。其他 Tolbent<sup>25)</sup> は加圧下 (460atm.) で CO<sub>2</sub> から C<sup>14</sup>H<sub>3</sub>OH (収量80~90%)を, Skipper<sup>27)</sup> は 190°, 200atm で CO<sub>2</sub> と NH<sub>3</sub> を縮合させて H<sub>2</sub>N-C<sup>14</sup>ONH<sub>2</sub> (収量80%)を合成しており, 又 Grignard 法により C<sup>14</sup>O<sub>2</sub> から CH<sub>3</sub>·C<sup>14</sup>OOMgI を経て CH<sub>3</sub>C<sup>14</sup>OOH (収量86%) も得られている。<sup>30) 31)</sup>

7) Christenson 等<sup>32)</sup> は放射性の酢酸から Ethanol-1-C<sup>14</sup>, Ethanol-2-C<sup>14</sup>, 及び Ethyl Bromide-2-C<sup>14</sup> を 10~20millimole スケールで合成した。又 dl-Methadon(4.4-Diphenyl-6-dimethylamine-3-heptanone) も 1 或は 2 の位置の何れかに C<sup>14</sup> を導入出来ると報じている。其他 Ropp<sup>33)</sup> によると Alkyl phosphate を用いて Na-Acetate(2-C<sup>14</sup>)から Ethyl-acetate-2-C<sup>14</sup> (収量93%), n-Butyl acetate-2-C<sup>14</sup> (収量82%), n-Benzylacetamide-2-C<sup>14</sup> 等の合成も可能である。又 Riegel 等<sup>35)</sup> は Progesterone-21-C<sup>14</sup> を放射性メタノールから, Topper<sup>36)</sup> は Acetylene dioxide からコハク酸を合成している。

8) 放射性硫黄化合物の合成 Johnson 等<sup>36)</sup> は放射性 Barium sulfate から <sup>35</sup>S<sub>2</sub> を又, Eldejan<sup>37)</sup> は C<sup>14</sup> をもつ Tetraethylthiuram disulfide(Antabas) を合成している。

其の他 Wittten et al.<sup>38)</sup> に依れば放射性の KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> から Diisopropyl fluophosphate (収量33%) の合成も爲されている。

## I) 分析化学

次に分析化学の方面では Indicator method<sup>39)</sup> として旧くから用いられている事は衆知の通りである。従つて此方面での Isotope 利用の報告は可成り多数出されており, 最近でも総合的な報告が爲された様である<sup>37)</sup>。次に若干の例を紹介しよう。

1) 自己吸収の研究 放射性化合物を定量的に取扱うに当りその正確度を左右する因子として自己吸収の問題がある。即ち或放射性化合物の沈澱がその擔体と共存する時, 観測される放射能の強さは, Sample 層(吸収層)の厚さの函数として表し得る。Larson<sup>38)</sup>, Hendricks<sup>39)</sup> 等は S<sup>35</sup> をもつ硫酸バリウムについて, 又 Henriques 等<sup>40)</sup> は Benzidin sulphate, 沈澱を Libby<sup>41)</sup> 及び其他<sup>42)-44)</sup> は BaC<sup>14</sup>O<sub>3</sub> 沈澱を用いて之の測定を行つた。又 Yankwich 等<sup>45)</sup> は BaC<sup>14</sup>O<sub>3</sub> 及び Wax に溶解せる C<sup>14</sup>-p-Phenylphenacyl acetate の自己吸収曲線について報告している。自己吸収曲線を知るに当りもう一つの重要な事は同じ試料でも其物理的の形態や密度が変ると曲線も又変化してくる事で, Wick 等<sup>45)</sup> は, BaC<sup>14</sup>O<sub>3</sub>, 放射性 Glucose, 脂肪酸を用い夫々無定形の場合と, 結晶の場合に於ける吸収曲線の変化を論じている。要するに放射化学実験を行う際には嚴密に一樣な試料を調整すると云う事に対し十二分の注意が拂われねばならない。<sup>38) 31) 56)</sup>

2) 放射能測定に就ては数多くの文献<sup>46) 47)</sup> が見られるが, 有機化学で同位元素を取扱

う場合最もよく出くわす問題としては  $C^{14}$  の放射能検定であり、之の測定法については、Roberts 等<sup>48)</sup> の報告がある。即ち有機物中の炭素を全部  $CO_2$  と爲し、之を  $BaCl_2 + NH_4Cl$  溶液中に通じて  $BaCO_3$  の沈澱を得、灼熱後その  $C^{14}$  含量を測定する方法である。

3) 微量分析 放射性同位元素は極めて微量でも検出できる。故に古くから微量分析の有力な方法として用いられている<sup>(49) 50)</sup>。

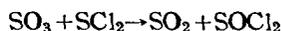
4) 溶解度の測定 上に述べた様な特長を利用して溶け難い物質の溶解度を求める事が出来る。例えば Ferla<sup>51)</sup> は放射性磷を用いて磷モリブデン酸アンモニウム沈澱の完全さに就いて研究した。又 Cacciapuoti 等<sup>52)</sup> は放射性コバルトを用いて水酸化コバルトの水に対する溶解度を  $5.6 \times 10^{-3} \text{mg/litre}$  と算定し、Young<sup>53)</sup> は分析化学でよく用いられるが極めて難溶な Thorium pyrophosphate の溶解度を Radiochemical な方法を用いて  $6.1 \times 10^{-5} \text{g/liter (at } 25^\circ\text{C)}$  と決定した。又同時に、Thorium pyrophosphate の溶解度が塩添加により変化する有様を矢張り放射性を利用して研究し、その結果が Debye の理論とよく一致する事も確認した。

### Ⅱ) 化学反応の機構並に交換反応の研究

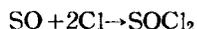
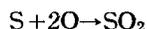
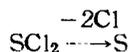
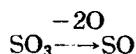
放射性同位元素は反応機構の究明に有力な手段を提供し、かかる方面の研究は可成り以前から行われている<sup>3) 4)</sup>。此処では主として極く最近の例を紹介しよう。

1) Glucose の分解反応の研究 Sowden<sup>34)</sup> は  $1-C^{14}$ -glucose を 10%  $-HBr$  で 25 時間加熱すると、放射能を持たない  $Ac(CH_2)_2COOH$  を 80%，放射能を有する  $H \cdot COOH$  を 20% 生ずる事から Hexose の Aldehyde-C が  $H \cdot COOH$  の C となる事を認めた。

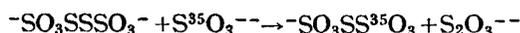
2)  $S^{35}$  を用いた研究 Muxart<sup>55)</sup> は  $S^{35}$  を用いて



なる反応の機構を研究した。即ち  $S^{35}$  を有する  $SCl_2$  を用いて上記の反応を行わしめた結果  $SCl_2$  の S 中 80~90% は 1 個の O が  $SO_3$  から  $SCl_2$  へ直接移行し残りの S は次の機構によるものと判つた。



又 Christiansen 等<sup>56)</sup> は同じく放射性の  $S^{35}$  を用いて Sulfate と Tetrathionate の反応機構を研究した結果次の如き機構である事が分つた。即ち



又放射性 S と Pentathionate 間の反應も上のものより一層複雑ではあるが矢張り類似した機構によつて行われている様である。

3) 其他  $C^{14}$  を用いてマロン酸の分解反應<sup>57) 58)</sup> や Oxalic acid の分解反應等も研究されている。

4) 平衡状態に於けるイオン交換反應の研究 Rubene 等<sup>59)</sup> は放射性同位元素を用いて多数のイオン交換反應を研究した。Fe<sup>59</sup> を用いた實驗に依ると、6N-塩酸中では Fe<sup>++</sup> と Fe<sup>+++</sup> 間の電子交換は室温に於いて無限に速く進行し、一方、Fe<sup>+++</sup> と  $[Fe(CN)_6]^{---}$ 、Fe<sup>++</sup> と  $[Fe(CN)_6]^{---}$  との間では鐵原子の交換は全く觀察されなかつた。Hg<sup>197</sup> を用いた所 Hg<sub>2</sub><sup>++</sup> と Hg<sup>++</sup> との間では速かに電子を交換し、又 Mg<sup>56</sup> を用いた實驗に依れば Manganate と Permanganate はアルカリ性溶液中で速かな交換を起す事が明かとなつた。又酸性溶液中での Cl<sup>38</sup>、Br<sup>82</sup>、I<sup>131</sup> と夫々相当する Halogenate 間の交換速度を測定している。Mg<sup>27</sup> を用いる研究によると、Mg-イオンとクロロフェール a 及び b の間では 80% アセトン溶液中で 40 分間に何等の反應もなく、Hg イオンと 8 Hydroxy-quinoline の Mg 化合物はエチルアルコール水溶液中で速かに交換反應を起す事が判明した。其他 Fe<sup>+++</sup> と Ferrihaemoglobin、Fe<sup>+++</sup> と Ferriheme は数週間反應させても交換せず、Cu<sup>++</sup> と Cu-acetylacetonate は chloroform 中では 2 分以内に完全に反應し終ると云う。

#### IV) 物 理 化 学

此方面でも種々の方面に放射性同位元素が利用されており、次にその中の若干を説明してみよう。

1) 表面研究 Erbacher は金属板の表面積測定に應用している。即ち放射性物質を含む溶液中に既知面積の金属板を浸して電氣化学的置換を行う。此時電氣化学的序列を考慮する事により單原子層の新表面を生じ夫以上の置換を行わしめない様に出来る。そこで此單原子層の放射能の強さから実表面積を求める事ができる。此の様にして白金黒付白金の実表面積を計算した処見掛けの 18 倍であつた。此の外放射性 Cl<sup>38</sup> を用いて塩化銀沈澱の比表面の算定<sup>61)</sup>、或は放射性を Cl<sup>38</sup> 用いる臭化銀沈澱の表面及び熱成<sup>62)-64)</sup>に関する研究の報告もある。

2) 低蒸氣圧の測定 Young<sup>53)</sup> は Thoriumacetylacetonate の蒸氣圧を放射化学的な方法で測定し  $3.2 \pm 0.3 \times 10^{-6}$  mm (at 100°C) と計算している。

3) イオンの輸率決定 Karpacher 等<sup>65)</sup> は底部に石綿をつめた硝子 U 字管中に、熔融 PbCl<sub>2</sub> と放射性指示剤 RaD を入れて各イオンの輸率を測定した所 Pb の輸率は 0.1~0.2 Cl の夫は 0.8~0.6 で、之は他の方法で得た値とよく一致する事を確認した。

4) 銅箔の酸化に於ける銅イオンの拡散係数の測定 Gilbert 等<sup>66)</sup> は Cu<sup>64</sup> を銅箔に電着させて、800°, 900°, 1000°C に於ける Cu<sup>++</sup> の拡散係数を求め、更に拡散係数の溫度係数

から拡散の活性化エネルギーとして 37kcal.を得ている。

5) 其他 Ogburn<sup>67)</sup>等は  $\text{Cr}^{51}$  を3價又は6價のイオンとしてクロム酸電鍍液中に混じて、クロム鍍金を行つた所、3價よりは6價の状態から直接金属として析出され易い事を見出した。或は Fajans<sup>68)</sup>の放射性Brを用いた研究によれば、Eosin, Erythrosin の AgBr 沈澱上への吸着は殆んど全く Addition mechanism によるものであり、染料イオンと沈澱の Br イオンとの間に交換反應は起つていない事が明かとなつた。尙電氣泳動に放射性同位元素を用いた報告も爲されている<sup>69)</sup>。

以上を以て、同位元素の應用例の紹介を終らうと思うが、吾々が同位元素を取扱う場合注意せねばならぬのは放射能の單位であらう。事実多くの研究報文中には放射能單位が甚しく錯雜しているものも見受けられ、今後はかかる混亂を取除く爲に放射能測定 of 諸單位を定めておく事が必要と思われる。かかる点に関する報文も既に出されており<sup>70) 71) 72)</sup>、放射化学の實驗を行う前に十分検討さるべき問題と思う。又、測定 of 正確を期する爲には、計數管及び附属装置に関する知識も心得て置かねばならない。之等については実に無数の文献が見受けられ、必要に応じて参照すべきであるが、比較的纏つたものとしては、Corson<sup>73)</sup>や Borkowski<sup>74)</sup> Brown<sup>75)</sup>等のものが参考とならう。

其他、トレーサー實驗に於ては、用いる放射性同位元素と追跡しようとする元素とは原子量が異り、嚴密な意味では多少の差異のある事、及び放射性元素は何れも何等かの放射線を出している爲、之による影響等も一應念頭に入れて考えねばならない<sup>76-79)</sup>。尙放射線による人体障害の問題は、最も慎重に取扱われねばならぬ事、此處で言を費す迄もない<sup>80) 81)</sup>。

以上は主として1947年以後の研究を中心に放射性同位元素の化学への應用を紹介したものである。勿論此外にも幾多の研究實驗が爲されており、殊に生理学方面での應用例は夥しい数に上つているが、此分野のものは既に多く紹介されている爲此處では一切省略する事にした。

最後に廣く同学の之の御協力と御教示を切に望む次第である。

#### 文 献

- 1) E. K. Rideal: Proc. Roy. Soc., **130**, 259 (1931)
- 2) Gee and Rideal: *ibid.*, A. **153**, 118 (1935)
- 3) 水渡, 物理化学の進歩, **16**, 1; **16**, 73 (1942)
- 4) Seaborg: chem. Rev, **27**, 199 (1940)
- 5) Hahn: Applied Radiochemistry. Cornell Univ. Press, New York (1936)
- 6) Paneth: Radio-elements as Indicators. McGraw-Hill Book Co., Inc, New York (1928)
- 7) Hevesy and Paneth: A Manual of Radioactivity. Oxford Univ. Press, London (1938)
- 8) Meyer und Schweidler: Radioaktivität, 2te Aufl., Teubner, Berlin (1927)
- 9) M. D Kamen: Radioactive Tracers in Biology (1948)

- 10) Hanst et al: A Symposium on the Use of Isotope in Biology and Medicine, Univ. of Wisconsin Press, (1948)
- 11) Pappas: Bull. soc. chem. 705 (1949)
- 12) Guillot: Rev. gen. sci. 56, 168. (1949)
- 13) Schacht: Angew. Chem. 61, 465 (1949)
- 14) Johnson: Am. Ceram. Soc. Bull. 29, 16. (1950).
- 15) Aebersald: Mech. Eng. 71, 987 (1949).
- 16) Friedlander: Introduction to Radio-chemistry. (1949)
- 17) Hevesy: Radioactive Indicators, Intesci. Pub. Inc. New York (1948).
- 18) Paneth: Preparation of radioactive tracers, (1949)
- 19) Woodruff and Longh: Preparation and Procurement of Radio-active Materials (1948)
- 20) Wilson: Preparation and Measurement of Isotopic Tracers (1946)
- 21) Olynyk et al: J. Org. Chem. 13, 465 (1948).
- 22) Arnstein: Nature, 164, 361 (1949).
- 23) Cosulich et al: J. A. C. S. 71, 3554 (1949).
- 24) Ball et al: J. Biol. Chem., 177, 81 (1949)
- 25) Tolbert: J. A. C. S., 69, 1529 (1947)
- 26) Abrams: ibid. 71, 3835 (1949)
- 27) Skipper et al: Atomic Division Sep., (1947)
- 28) Frild: Nucleonics, 1, 54 (1947)
- 29) Arrol et al: Nature, 161, 932 (1948)
- 30) Specter: Isotopes Branch Clrulo NOC-2, (1947)
- 31) Dauben: Ind. & Eng. Chem. Anal. Chem. 19, 828 (1947)
- 32) Christenson: Nuclear Sci. Abst. 1 No. (1948)
- 33) Ropp: J. A. C. S. 72, 2299 (1950)
- 34) Riegel et al: J. Org. Chem. 13, 933 (1948)
- 35) Topper: J. Biol. Chem, 177, 303 (1949)
- 36) Eldejan: Acta. chem. Scand. 3, 644 (1949)
- 37) Nucleonics, 3 65 (1948)
- 38) Larson et al: Anal. Chem, 21. 1206 (1949)
- 39) Hendricks et al: J. Phys. Chem., 47, 469 (1943)
- 40) Henriques et al: Ind. Eng., Chem., Anal. Ed., 18. 349 (1946)
- 41) Libby: Anal. Chem., 19. 2 (1947).
- 42) Armstrong et al: ibid. 20. 270 (1948).
- 43) Reid et al. ibid., 19, 824 (1947)
- 44) Yankwich et al: Science, 107, 651 (1948).
- 45) Wicket al: Anal. Chem., 21. 1511 (1949)
- 46) Rubin; Science. 110, 425 (1949)
- 47) Curtiss: Natl. Bul. Stand. Circ., 476 88 (1949)
- 48) Roberts et al: Anal. Chem., 20, 904 (1948).
- 49) Seaborg et al: J. A. C. S., 60, 1784 (1938)

- 50) King et al: Phys. Rev., **56**, 1169 (1939)
- 51) Ferla: Ann. chim. applicata, **28**, 331 (1938)
- 52) Cacciapusti et al: Atti accad. Lincei, **27**, 385 (1938).
- 53) Young: J. Applied Phys., **12** 306 (1941)
- 54) Sowden: J. A. C. S., **71**, 3568 (1949)
- 55) Muxart et al: J. chim. phys., **46** 466 (1949)
- 56) Christiansen et al: Nature, **164**, 759 (1949)
- 57) Bigeleisen: J. Chem. Phys., **17**, 425 (1949).
- 58) Yankwich et al: ibid, **17**, 109 (1949)
- 59) Ruben et al: J. App. Phys., **12**, 308 (1941)
- 60) Erbacher: Z. physk. Chem., A- **163**, 215, 231 (1933)
- 61) Kolthoff: J. A. C. S., **59**, 1634 (1937)
- 62) Kolthoff et al: J. Chem. Phys., **7**, 401 (1939)
- 63) Kolthoff et al: J. A. C. S., **61**, 3409, 3414 (1939).
- 64) Polessitsky: Compt. rend., (U. R. S. S.) **24**, 540 (1939).
- 65) Karpachev et al: Zur Fiz. Khim, **23**, 942 (1949)
- 66) Gilbert et al: J. Chem. Phys., **17** 41 (1949)
- 67) Ogburn et al: J. Electrochem. Soc., **96**, 347 (1949).
- 68) Fajans: J. App. Phys., **12**, 306 (1941)
- 69) Samual et al: J. Research of Nation. Bureau of Stand., **41**, 41 (1948).
- 70) Evans: Nucleonics, **1** (No.1) 31 (1947).
- 71) Condon et al: Science, **103** (No. 1685) 711 (1931)
- 72) 山崎: 科学, **20**, 224 (1950)
- 73) Corson et al: Rev. Sci. Inst. **19**, 207 (1948)
- 74) Borkowski: Anal. Chem., **21**, 348 (1949).
- 75) Brown: Nucleonics, **3**, (No. 4) 46 (1949)
- 76) Evans: J. App. Phys., **12**, 262 (1941)
- 77) Greif: J. A. C. S., **57** 321 (1935)
- 78) Murehey: Phys. Rev., **59**, 771 (1941)
- 79) Gulbrausen: J. A. C. S., **61** 697 (1939).
- 80) Safe Handling of Radioactive Isotopes, National Bureau of Stand. Handbook 42 (1949)
- 81) Nucleonics, **6**, 87 (1950)

(昭和25年11月13日受理)