

【207】

氏名	浅野満 あさのみつる
学位の種類	工学博士
学位記番号	工博第75号
学位授与の日付	昭和39年9月29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	工学研究科工業化学専攻
学位論文題目	ウランの有機リン化合物による溶媒抽出に関する研究
論文調査委員	(主査) 教授 西 朋太 教授 吉澤四郎 教授 鈎 三郎

論文内容の要旨

この論文は、ホスホリル基をもった中性および酸性の有機リン化合物を抽出剤として用いた場合の硝酸ウラニルや硝酸などの溶媒抽出反応機構および抽出の熱力学的値などを明らかにすることを目的とするものであって、序論、本文9章および総括ならびに結言からなっている。

序論においては、有機リン化合物を用いる溶媒抽出法の概況およびこの研究を行なうに至った動機を述べている。

第1章においては、リン酸トリブチルを抽出剤として用いた場合水相の水素イオン濃度、陰イオン濃度および有機相の抽出剤濃度を变化させて分配係数を測定することにより、硝酸、過塩素酸、塩酸および硫酸の抽出機構を検討し、その結果これらの酸はリン酸トリブチルの希釈剤の種類にかかわらず $\text{HNO}_3 \cdot \text{TBP}$, $\text{HClO}_4 \cdot 3\text{TBP}$, $\text{HCl} \cdot 3\text{TBP}$, $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{TBP}$ なる形で有機相中に抽出されることを明らかにした。また硝酸抽出時の有機相の赤外線吸収スペクトルを検討した結果、硝酸はリン酸トリブチルのホスホリル基と水素結合をなして抽出され、未解離の状態が存在し、一部はイオン対を作って存在していると結論している。

第2章においては、第1章と同様な解析を行なうことにより硝酸ウラニルはリン酸トリブチルによって $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{TBP}$ なる形で抽出されることを明らかにし、また赤外線吸収スペクトルを検討して硝酸ウラニルはリン酸トリブチルのホスホリル基に結合し、未解離の状態で抽出されることを明らかにした。

第3章においては、リン酸トリブチルよりさらに性能の優れた抽出剤を見出す目的でジアルキル水素ホスホナート、リン酸トリアルキル、ジアルキルアルキルホスホナート、アルキルジアルキルホスフィナートおよびトリアルキルホスフィンオキシドに属する26種の中性有機リン化合物を合成し、これらについて硝酸水溶液からの硝酸ウラニルの抽出能を比較し、これら抽出剤の化学構造と抽出能との関係を明らかにした。すなわち、(i) 一般にアルキル基の鎖長が長くなるほど抽出能が増し、(ii) 側鎖のあるアルキル基特に α -位の炭素に側鎖のあるアルキル基をもつものの抽出能が大きく、また (iii) アルキル基とし

てブチル基を導入したものではジブチル水素ホスホナート<リン酸トリブチル<ジブチルブチルホスホナート<ブチルジブチルホスフィナート<トリブチルホスフィンオキシドの順に抽出能が増すことを見出した。またこれらのことは有機電子論によって定性的に説明できると結論した。しかし、アルキルジアルキルホスフィナートとトリアルキルホスフィンオキシドではアルキル基に側鎖のないものの抽出能が優る理由は、硝酸ウラニルとの結合に際して立体的障害の影響が大きいためであると推論している。

リン酸トリブチルによって硝酸を抽出する場合、水相の硝酸濃度が増すに従って分配係数は増すが、硝酸が濃くなると極大値を示しそれ以上の硝酸濃度ではかえって分配係数が小さくなる現象、および有機相中のリン酸トリブチル濃度が大きくなる時に見掛の抽出反応次数が1より大となる現象が起こることなど抽出機構にはなお不明の点が多く存在していた。著者はこの点に着目し、第4章においてこのことを取上げ、有機相中での硝酸の飽和を考慮するとともに、抽出剤およびその錯化合物の活量係数を考慮した抽出平衡式を導き、実験結果を解析してこの抽出反応の次数は如何なる条件においても1であることを示し、上述の疑問点を解決しえたと述べている。また抽出平衡定数を求めたがその値は熱力学的に求めた値とよく一致することを示した。

リン酸トリブチルによって硝酸水溶液中から硝酸ウラニルを抽出する場合、硝酸濃度の増大とともに硝酸ウラニルの抽出量も増すが、硝酸濃度がある程度以上に増すと硝酸ウラニルの分配係数は減少し、極大値を示す現象がある。この理由を明らかにするため、第5章において著者はまず赤外線吸収スペクトルを検討して、硝酸と硝酸ウラニルはそれぞれ独立に抽出されるものであることを示し、また硝酸濃度の低い場合には硝酸と硝酸ウラニルの分配係数の間には直線的な比例関係があることを示した。次に硝酸濃度が大きくなるとともに両者の抽出が競合するものと考えて抽出平衡式を導き、実験結果を解析して、上述の硝酸ウラニルの分配係数が極大値を示す理由を説明した。またリン酸トリブチルおよびその他の中性有機リン化合物による硝酸および硝酸ウラニルの抽出平衡定数も求め、いずれも熱力学的に求めた値とよく一致することを示した。

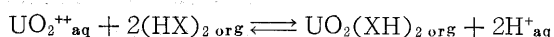
第6章において、著者は熱力学的な手法を用いてジブチル水素ホスホナート、リン酸トリブチル、ジブチルブチルホスホナート、ブチルジブチルホスフィナートおよびトリブチルホスフィンオキシドの各抽出剤を用いて、硝酸および硝酸ウラニルの抽出反応の ΔF , ΔH , ΔS , ΔC_p などの値を求めた。上記の各抽出剤では ΔF の値が大きいものほど ΔH と ΔC_p の値も大きく、また ΔS_U の値は抽出剤や希釈剤の種類にかかわらずほとんど一定値をとるが、 ΔS_{HNO_3} の値は希釈剤の種類によって大きく変化することを示した。さらに上記一連の抽出剤による抽出反応の ΔH_U と ΔH_{HNO_3} の値との間には直線関係があり、またこれらの値と結合状態のホスホリル基の伸縮振動数との間にも直線関係のあることを示した。

第7章において、著者はリン酸トリブチルによって水は $H_2O \cdot TBP$ なる形で抽出されることを明らかにし、その平衡定数の測定から有機相中での抽出剤の活量係数を求め、この値が第4章で求めた値とよく一致することを示した。また高分解能核磁気共鳴スペクトルおよび赤外線吸収スペクトルを観測して、リン酸トリブチルとクロロホルムまたはオクタルアルコールなどの有極性希釈剤との間には強い相互作用のあることを示した。

第8章において、著者は硝酸ウラニルと硝酸トリウムとの抽出分離について検討した結果を述べている。

リン酸トリブチルの濃度、希釈剤の種類、抽出温度、塩析剤の種類および陰イオンの添加がウランおよびトリウムの分配係数におよぼす影響を検討し、その結果 0.73 MTBP を用い 1~3 M 硝酸水溶液から抽出するときに分離係数がかつとも大きくなり、さらに硫酸イオンの添加により分離係数は極めて大きくなることを見出した。

第9章において、著者はリン酸ジ2-エチルヘキシルによるウラニルイオンのイオン交換反応機構について論じ、陰イオンの種類にかかわらず



なる反応式で示されることを明らかにし、また赤外線吸収スペクトルの測定からウラニルイオンは抽出剤のホスホリル基に配位結合していることを明らかにした。

次にこの抽出反応の ΔF 、 ΔH および ΔS の値を求め、 ΔF の値は無極性の希釈剤を用いるときに大きくなることを示した。また ΔF の値は陰イオンの種類によって異なり過塩素酸イオン>硝酸イオン>塩素イオン>硫酸イオンの順に小さくなり、これはウラニルイオンと陰イオンとの錯塩安定度の大きさは逆の順序であり、この抽出反応が水相の錯塩生成反応と競合していることを明らかにした。

最後にこの論文を総括して述べ結言としている。

論文審査の結果の要旨

溶媒抽出による分離は分析化学の分野に広く利用されているほか近年高純度金属製造の際の精製工程にも用いられるようになった。また抽出剤としては従来から使用されているエーテル、エステル、ケトン類の他に、原子力工業の発展とともにウラン、トリウムなどの原子炉燃料の精製および再処理用としてホスホリル基をもった有機リン化合物が使用されるようになった。しかし金属化合物が溶媒抽出される現象は簡単なものではなく未解決のままになっている問題も多く、抽出剤の性質やその抽出反応機構などを正確に把握することが緊急な課題となっている。著者の研究は有機リン化合物によって無機酸およびウラン化合物の抽出がどのような機構で行なわれるかを明らかにするとともに、抽出反応の熱力学的値を求めるなど基礎的事項について検討したものである。

リン酸トリブチルによる無機酸の抽出については従来の研究からは明らかにされているが、抽出反応次数は研究者によって異なった値が与えられているものが多い。著者はこの点を再検討し、特に硝酸の抽出については有機相中における酸の飽和と活量を考慮した抽出平衡式を導き、諸条件のもとで測定した分配係数と赤外線吸収スペクトルの観測結果とにもとづいて解析を行ない、抽出機構を確立するとともに、抽出平衡定数を求め、この値が別に熱力学的な手法で求めた値とよく一致することを明らかにした。さらに著者は硝酸と硝酸ウラニルが共存する場合について同様な解析を行ない、今まで説明のつかなかった硝酸ウラニルの分配係数が極大値を示す現象は、両者の抽出反応が競合するために起こるものであることを明らかにした。著者の行なったこの解析法は溶媒抽出反応を研究する一つの有用な手段を提供したものである。

また著者はホスホリル基をもった多数の中性の有機リン化合物を合成し、抽出剤の化学構造と硝酸ウラニルに対する抽出能との関係を系統的に研究し、これが有機電子論によって定性的に説明できることを明

らかにした。このことは新しい抽出剤を求める上に重要な指針となるものである。

なお著者は上記の諸抽出剤のうち代表的な数種を選び、これについて硝酸および硝酸ウラニルの抽出反応の ΔF , ΔH , ΔS および ΔC_p などの熱力学的値を求めるとともに、これらの値と抽出剤の化学構造との関係および希釈剤の影響を明らかにした。

つぎに著者はリン酸トリブチルによるウランとトリウム抽出分離について、抽出剤の濃度、希釈剤の種類、硝酸濃度、抽出温度、塩析剤および共存陰イオンの影響を検討し、分離係数を大きくする条件を明らかにした実用的意義は大きい。

最後に著者は前述の抽出剤とはその抽出機構を異にするリン酸ジ2-エチルヘキシルについて、ウランの分配係数の測定結果からこの抽出反応はウラニルイオンの陽イオン交換反応であることを明らかにし、また赤外線吸収スペクトルの測定からウラニルイオンはホスホリル基に配位結合していることを明らかにした。さらにこの抽出反応の ΔF , ΔH および ΔS の熱力学的値を求め、この値に対する希釈剤と陰イオンの種類による影響を検討して興味ある結果を得ている。

以上のようにこの論文は、有機リン化合物による無機酸およびウランの溶媒抽出に関する基礎的問題を探究して新しい知見を得るとともに、その応用面にも有益な指針を与えるもので、学術上、工業上寄与するところが少なくない。よってこの論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。