

氏 名	藤 原 一 郎 ふじ わら いち ろう
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	工 博 第 7 6 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	希土類元素相互分離の研究
論文調査委員	(主 査) 教 授 西 朋 太 教 授 吉 澤 四 郎 教 授 舟 阪 渡

論 文 内 容 の 要 旨

この論文は、イオン交換クロマトグラフ法による希土類元素の相互分離法を改良することを目的として、 α -オキシモノカルボン酸類を主とする溶離剤と希土類元素との錯塩の安定性および化学結合状態について検討し、希土類元素を相互分離する能力の大きな新しい溶離剤を見出し、さらにその成果を用いて希土類元素に属する二、三の放射性核種の崩壊形式を解明する研究を行なった結果をまとめたもので、序論、本文5章および結論からなっている。

序論はこの研究を行なうに至った動機ならびにこの研究の内容を略述したものである。

第1章において、著者は α -オキシモノカルボン酸の化学構造を系統的に変え、これと希土類元素のうちセリウム、ネオジム、ユーロピウム、テルビウムおよびイッテルビウムの5元素との錯塩の安定定数およびこれら諸元素相互間の分離係数をバッチ法で求めた。その結果これらの性質と α -オキシ酸の化学構造との間には次のような関係があることを見出した。

(i) 炭素数を同じくする α -オキシ酸の異性体では、 α -位置に側鎖のあるものが優れている。(ii) α -位置にメチル基の側鎖をもつものでは炭素数が4または5のものがもっとも優れている。(iii) 側鎖をもっていてもこれが回転障害を示すものおよびシクロヘキサン環をもつものの性質は劣る。著者は、上述の現象はある程度有機電子論によって説明できるが、錯塩の安定性には α -オキシ酸の化学構造による立体的な障害の影響が著しいと結論している。また上述の研究の結果、 α -オキシ- α -メチル酪酸は、他のものに比してその希土類元素相互の分離係数が極めて大きいことを見出した。

第2章において、著者は α -オキシ酸が希土類元素と錯塩を生成する原因は、 α -オキシ酸のアルコール性水酸基と希土類元素イオンとが化学結合をするためであるとし、赤外線吸収スペクトルおよび核磁気共鳴スペクトルの観測結果からこの化学結合の性質を論じている。すなわち α -オキシ酸とそのナトリウム塩、バリウム塩、希土類元素塩および銅塩の赤外線吸収スペクトルを比較し、金属イオンの錯塩を生成する傾向が大であるものほどその α -オキシ酸錯塩のアルコール性水酸基の伸縮振動の吸収が長波長側にず

れることを見出した。つぎに α -オキシ酸メチルエステルの核磁気共鳴スペクトルを観測し、アルコール性水酸基が水素結合をしていない単量体状態の水酸基プロトンの化学シフトを求めた結果次のことを求めた。(i) 化学シフトが低磁場側にある α -オキシド酸ほどその希土類元素との錯塩安定定数が大きい。(ii) 炭素数が4または5の α -オキシ酸では錯塩安定定数の対数と化学シフトの値との間に直線的な比例関係がある。

これらの現象を検討して、著者は α -オキシ酸のアルコール性水酸基と希土類元素イオンとは配位結合に近い化学結合をなしているが、この結合はかなりイオン性の強いものであると結論している。

第3章において、著者はまず従来から用いられているクエン酸を溶離剤とするイオン交換クロマトグラフ法を改良し、これによって鉱石から純粋な希土類元素を製造した結果について述べている。さらに第1章の研究で見出した新溶離剤の α -オキシ- α -メチル酪酸を用いて、イオン交換クロマトグラフ法により全希土類元素を相互に分離した結果そのカラム法による分離係数も今まで α -オキシ酸のうちでもっとも分離係数が高いとされていた α -オキシイソ酪酸の値よりも大きいことを示した。また希土類元素の結晶イオン半径と分離係数との関係、およびイオン交換樹脂カラムの有効理論段数に論及し、従来の方法に比べてより容易であり、かつ迅速に全希土類元素を分離する技術を開発したことを述べている。

第4章において、著者は α -位置に水酸基以外の官能基をもつ数種のカルボン酸誘導体について希土類元素と錯塩を生成する程度を調べ、このうち α -ケト酸であるピルビン酸のみは高 pH 域で強く錯塩を生成することを見出し、また希土類元素相互の分離係数も大きいことを示した。さらにこの理由としては、ピルビン酸はケトエノール転位を行ない、高 pH 域ではエノール形をとって錯塩を生成するものであると説明し、その根拠となる事象を指摘している。

著者は α -オキシ酸により希土類元素を迅速に相互分離する技術を開発したことを利用して、原子核化学の分野の研究を行ない、その結果を第5章に述べている。すなわち、(i) 同位元素表の上で天然の安定同位体に近い位置を占めながら、半減期さえ不明であった ^{157}Tb に関する研究では、 $^{156}\text{Gd}(\alpha, 3n)^{157}\text{Dy}$ 反応で製造した ^{157}Dy を上述のイオン交換クロマトグラフ法によって他の元素から分離したのち、 ^{157}Dy がほとんど崩壊し尽すのを待って再度化学分離することにより、放射化学的に純粋な ^{157}Tb を製造し、その半減期および崩壊形式を決定した。(ii) 今までの研究ではなお疑問が残っていた ^{150}Eu の崩壊形式に関する研究では、 $^{150}\text{Sm}(d, 2n)^{150}\text{Eu}$ 反応で製造した ^{150}Eu を無担体の状態で化学分離し、核放射線を測定した結果、 ^{150}Eu は β^- 崩壊を行なうのみでなく陽電子放出および軌道電子捕獲によっても崩壊することを明らかにし、またその β 線スペクトルは許容形に近いことを示し、崩壊形式を確立した。(iii) 著者は上述のイオン交換クロマトグラフ法により無担体で分離した放射性核種を、陽イオン交換樹脂を用いて大量の溶離液から分離捕集し、少量の弱い錯化剤で溶出させた後、水酸化鉄と共沈させることにより可溶性塩類を除去し、最後に鉄は塩化物錯塩として陰イオン交換樹脂によって吸着除去することによって、従来困難とされていた無担体でしかも極微量の固形成分も残存しない線源を作成する方法を考案した。しかしこの方法を ^{153}Tb の内部転換電子のスペクトル測定用線源の作成に応用して、満足すべき結果を得たと述べている。

結論では以上の研究結果を要約して述べている。

論文審査の結果の要旨

希土類元素と総称されている17元素は、その化学的性質が極めて類似しているため相互に分離することは困難であったが、近年イオン交換樹脂の発達とイオン交換クロマトグラフ法に用いられる数多の溶離剤が見出されるにおよんで、純粋な元素を分離製造することが比較的容易となった。しかし希土類元素の相互分離を目的とする溶離剤としての性能とその化学構造との関係を系統的に調べる研究はまだ報告されていない。著者は α -オキシモノカルボン酸類について、その化学構造を系統的に変化させて上述の関係を明らかにするとともに、新溶離剤 α -オキシ- α -メチル酪酸を見出した。またこれを用いてマクロ量でのイオン交換クロマトグラフ法による全希土類元素の分離を行ない、この溶離剤が極めて優れた分離性能を有し、放射性同位元素の製造および希土類元素の工業的製造にも用いることを示した。

また α -オキシ酸と希土類元素イオンとの錯塩の結合状態については未詳の点が多かったが、著者は α -オキシ酸とその塩類およびそのメチルエステルの赤外線吸収スペクトルと高分解能核磁気共鳴スペクトルの測定結果とを比較検討して、 α -オキシ酸のアルコール性水酸基は希土類元素イオンと配位結合に近い化学結合をなしているが、なおかなりイオン性の強い結合であることを明らかにした。この結論は希土類元素の錯塩の研究を行なう上に重要な指針となるものである。

さらに著者は α -位置に水酸基以外の官能基をもつカルボン酸誘導体について希土類元素との錯塩生成の程度を調べ、このうち α -ケト酸であるピルビン酸が高 pH 域で強く錯塩を生成することを見出し、これにはケトエノール転位が関与していると説明し、その根拠を示した。

最後に著者は上述の希土類元素相互分類の技術を原子核化学の分野の研究に応用し、今まで半減期すら不明であった ^{151}Tb を放射化学的純粋に分離し、その半減期および崩壊形式を明らかにするとともに、崩壊形式の不確実であった ^{150}Eu の崩壊形式を決定した。また著者は陽イオン交換樹脂および陰イオン交換樹脂を巧みに用いて、無担体でしかも固形成分の残存しない線源を作成する方法を考案し、原子核化学の研究を進める上に重要な技術的貢献をなした。

以上のように希土類元素の相互分離に関して著者の行なった研究の成果は学術上、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。