

氏 名	寒 竹 嘉 彦 かん ちく よし ひこ
学 位 の 種 類	理 学 博 士
学 位 記 番 号	論 理 博 第 297 号
学 位 授 与 の 日 付	昭 和 45 年 1 月 23 日
学 位 授 与 の 要 件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学 位 論 文 題 目	Separation and Identification of Chlorocomplexes of Technetium (IV) formed in Hydrochloric Acid Solutions (塩酸溶液中に生成するテクネチウム(IV)クロロ錯体の分離と同定)

論文調査委員 (主 査) 教 授 藤永太一郎 教 授 重松恒信 教 授 波多野博行

論 文 内 容 の 要 旨

テクネチウムは原子番号43番の、天然には殆んど産出しないと考えられている元素であるが、人工的に合成された ^{92}Tc から ^{107}Tc まで21種の核種が知られている。それらのうち最も早く発見された ^{95m}Tc は比較的半減期が長く、60日であってエネルギーの大きい γ 線を放射する。また ^{97m}Tc は ^{97}Tc に壊変し、これはK電子捕獲性であって、 2.6×10^6 年という長い半減期をもっている。 ^{95m}Tc 、 ^{97m}Tc はいずれもモリブデンを重陽子で衝撃して得られる。また ^{95}Tc はウランの核分裂によって生成する核種の一つであるが 2.12×10^5 年の半減期をもって β 壊変し、多量に入手し得るのでマクロ量の化学的研究に使用することができる。

申請者寒竹嘉彦は主論文および参考論文の一部においてテクネチウムの研究を行なっているが、いずれも上記三種の放射性核種を必要に応じて使い分けている。すなわち主論文においては過テクネチウム酸アンモニウム $\text{NH}_4^{99}\text{TcO}_4$ を出発物質とし、これを塩化カリウムと塩酸によって還元として K_2TcCl_6 を生成させたのち種々の濃度の塩酸に溶解しその吸収スペクトルを測定している。その結果、溶解する酸の濃度と光の強度によって異なる各種のクロロ錯体の平衡を示す種々の吸収スペクトルを得ており、またこの平衡に達した溶液についてイオン交換法によって四種のクロロテクネチウム錯体を分離すると共に、夫々の錯体について吸収スペクトルおよび $\text{Tc}:\text{Cl}$ の組成比と電荷を測定して同定を行なっている。

先ず、 K_2TcCl_6 を 12M ないし 1M の塩酸に溶解すると 12M 塩酸溶液の吸収スペクトルは変化しないが8M以下の塩酸濃度では光照射によってその吸収スペクトルが変化すること、然し 12M ないし 3M の間の塩酸溶液の吸収スペクトルは $310m\mu$ と $362m\mu$ に等吸収点があり、分子吸光係数は夫々6,000および3,500であること、従ってこの波長を利用してテクネチウムの吸光分析を行なうことができること、を見出している。ついで 8M ないし 1M の各種塩酸濃度の溶液からイオン交換樹脂を用いて $[\text{TcCl}_6]^{2-}$ 以外の三種のテクネチウムクロロ錯体を分離しており、その夫々について錯体の電荷をイオン交換平衡から求めるとともに、電荷-1の錯体については実際に Tc と Cl の定量を行なってその組成を決定している。そ

の結果、これらの錯体は次に示すような化学形と吸収スペクトル特性を有することを見出している。

	極大吸収波長	分子吸光係数
$[\text{TcCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^{1-}$	$235m\mu$	19,200
$[\text{TcCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^0$	$354m\mu$	5,500
$[\text{TcCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3]^{1+}$	$342m\mu$	—

なお別に電気泳動法によって上記四種のクロロ錯体の分離を試み、上記の結論を裏付ける、 $-2, -1, 0, +1$ 、の電荷を有する化学種の泳動パターンを得ている。

以上の実験によって、塩酸溶液中における光による吸収スペクトルの変化は、次式に示すような逐次加水反応に基づくものと結論している。



なお参考論文その一、その二はデチゾン抽出によって海草中の亜鉛、銅、鉛などの分離濃縮を行なったのちポーラログラフ分析法を適用して、海洋生物に関する新しい知見を得たものであり、その三からその九までは放射化学に関する研究である。すなわちその三ではカドミニウムに 37Mev までの種々のエネルギーの陽子衝撃を行なった場合の反応の励起関数を求めたものであり、その四はテトラシアノニッケルカリウムのホットアトム効果に関する研究、その五はテクネチウムの蒸溜、その六、その七はその分光光度定量、その八、その九は同クロロ錯体の光加水反応に関する研究であって、いずれも主論文の研究に密接に関連している。

論文審査の結果の要旨

原子番号43番のテクネチウムは天然に産出しないので専ら人工的に合成された核種によって、その化学的性質が検討されており、その原子価状態としては $+7$ から -1 まですべての段階が存在し得ることが知られている。しかし多くの化学的研究は最も安定な $+7$ 価の過テクネチウム酸に関するものであって、より金属的な低原子価状態の化合物についての研究はあまり行なわれていない。

申請者寒竹嘉彦はかねて $+4$ 価のテクネチウムのクロロ錯体に注目し、この錯体が濃塩酸溶液中では安定であるが希塩酸中において光化学的に活性であることを見出していたが特に主論文の研究において、この $[\text{TcCl}_6]^{2-}$ の光化学反応が置換反応であることを示すとともにその反応によって生成する新しい水和クロロ錯体の分離と同定を行なって、本元素の物性を一段と明らかにしたものである。

すなわち本研究においては出発物質である過テクネチウム酸アンモニウム $\text{NH}_4^{99}\text{TcO}_4$ を塩化カリウムと塩酸によって還元して K_2TcCl_6 を生成させ、これを種々の濃度の塩酸に溶解して、それらの吸収スペクトルを測定しているが、その際吸収スペクトルは光の強度と塩酸の濃度に依存して、ある平衡に達することを見出しており、更にこの平衡混合溶液からイオン交換法によって四種のテクネチウム錯体を分離し、夫々について錯化学的ならびに分光化学的に貴重な知見を得ている。

まず K_2TcCl_6 を各種濃度の塩酸に溶解すると、 12M 塩酸については吸収スペクトルが変化しないが、 8M ないし 1M の間の塩酸ではその吸収スペクトルが変化することを見ている。

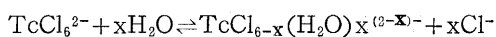
しかし一方、 12M から 3M の間の塩酸溶液の吸収スペクトルは $311m\mu$ と $362m\mu$ に二つの等吸収点を

示し、これによって錯体の種類組成に関係なくテクネチウムの吸光分析を行ない得ることを明らかにしている。

またイオン交換法を巧みに応用して $[\text{TcCl}_6]^{2-}$ の他に三種のテクネチウム錯体を単離し、夫々についてイオン交換平衡から電荷を算定するとともに、それらが次のような吸収スペクトル特性を示す錯体であることを明らかにしている。

	極大吸収波長	分子吸光係数
$[\text{TcCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^{1-}$	$235m\mu$	19,200
$[\text{TcCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^0$	$354m\mu$	5,500
$[\text{TcCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3]^+$	$342m\mu$	—

なおまた電気泳動法による泳動パターンからも上記四種の錯体に相当する $-2, -1, 0, +1$ の電荷を有する化学種を確認し、四価テクネチウムのクロロ錯体の光による吸収スペクトルの変化は次式に示すような $[\text{TcCl}_6]^{2-}$ の逐次加水反応であることを明らかにしている。



また参考論文九篇のうち二篇は溶媒抽出ポーラグラフ分析法を検討して海草中の微量成分分析に応用したものであり、他の七篇は放射化学ないし核化学における貴重な知見を得た研究であって、特にうち二篇はテクネチウムの光化学反応に関するものであって主論文の研究に密接に関連している。

要するに申請者寒竹嘉彦は人工元素であるテクネチウムの四価の原子価状態におけるクロロ錯体を取り上げ、この光化学反応に着目してその反応機構を明らかにするとともに逐次生成する各種の加水錯体の物性を明らかにしたものであって、関連した分野に寄与するところが少なくない。

また主論文参考論文を通じて豊富な知識および優れた研究能力をもっていることを認めることができる。

よって本論文は理学博士の学位論文として価値があるものと認める。