

C 会 場



東大理 斎藤信房 ○竹田蒔洲雄 魏和祥
大木和雄 富永健

目的

コバルトを外圏イオンとして含む $K_2Co(II)[Fe(II)(CN)_6] \cdot xH_2O$ を ^{57}Co で標識したものを試料として, ^{57}Co の軌道電子捕獲および放出により生成する ^{57}Fe のオーブ起状態における鉄原子の化学的状態をメスバウアー分光法により研究することを目的とする。

実験方法および結果 (1)非放射性 $K_2CoFe(CN)_6 \cdot xH_2O$ の合成およびその性質
塩化コバルト六水塩溶液 (1M) 10cc, 黄血塩溶液 (0.5M) 40cc および塩酸 (1M) 10cc をまぜ 2時間放置, 12時間透析後 氷浴上で濃縮し 得られた紫色残留物を 五酸化リン上で 24時間放置した。分析値 (%) K 21.17 (20.31), Co 15.32 (15.30), Fe 13.90 (14.50), C 18.68 (18.71), H 0.67 (1.05), N 21.48 (21.82) ただし括弧内は $K_2CoFe(CN)_6 \cdot 2H_2O$ の計算値である。この化合物の無水塩は 含水塩約 1g を 12mm Hg, 約 72°C に 33時間保って得た。広幅陽子核磁気共鳴の測定により 含有される水の 97% 以上の脱水を確認した。

両者について 理学電機製ガイガーフレックスにより 鉄をターゲット マンガンフィルターとして粉末 X線スペクトルを測定した。その結果 二つの塩はいずれも同形で, また $K_2NiFe(CN)_6$ と同形であることが判明した。

$K_2CoFe(CN)_6 \cdot 2H_2O$ のメスバウアースペクトルを ^{57}Co (Pt) を線源として 22°C において測定し $\delta = -0.03$ mm/sec (310SS 基準), $2E = 0$ mm/sec, 吸収強度 8.2% のスペクトルを得た。

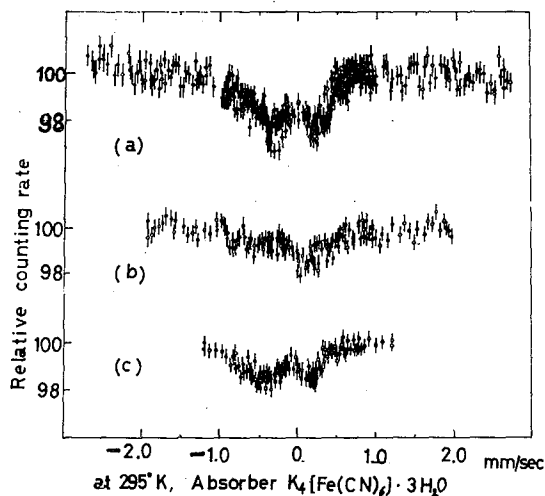
含水塩については 広幅陽子核磁気共鳴スペクトルを測定した。微分形のピーク間の幅は $\Delta H = 1.33$ ガウスであった。

含水塩の窒素気流中における TGA 曲線を東京機製熱天びんにより調べた。昇温速度 2°C/min で 50°C から脱水が始まり 160°C で完結する。それ以後 270°C までの測定では 重量の減少は認められない。また理学電機製 DTA 装置による DTA 曲線は 170°C までには 黄血塩の脱水におけるような顕著なピークが認められなかった。

(2) ^{57}Co 標識 $K_2^*CoFe(CN)_6 \cdot 2H_2O$ の合成およびそのメスバウアースペクトル
 ^{57}Co 標識化合物は上記実験の 1/100 のスケールで合成した。担体として, コバルトとして 5.9mg を含む塩化コバルトを また無担体の ^{57}Co 2mCi を用いた。得られた標識化合物 $K_2^*CoFe(CN)_6 \cdot 2H_2O$ を (20mg) 線源とし 吸収体に ^{57}Fe 濃縮 $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ を用い 22°C においてメスバウアースペクトルを測定した。得られたスペクトルを図 (a) に示す。スペクトルをダブレットとみなすと $\delta = +0.08$ mm/sec. (実測値を吸収体実験に換算した値。310SS 基準), $2E = 0.60$ mm/sec である。図 (a) において 相対速度マイナス

側のピークに幅のひろがり認められる。

$K_2 \cdot CoFe(CN)_6 \cdot 2H_2O$ を $72^\circ C$, 1 mm Hg に 24 時間保ち, 脱水しグローブボックス中で、アクリル板のホルダーに試料斗をとりつけ、表面をパラフィルムで覆い、セロテープで固定した。試料調製後 3 時間 ~ 11 時間後に得られたスペクトルを図 (b) に示す。 $\delta = 0.0\text{ mm/sec}$, $2\epsilon = 0.0\text{ mm/sec}$ の主吸収線のほかに含水塩で得られた吸収位置にわずかな吸収が認められるようである。



無水塩調製後 20 時間 ~ 31 時間後に得られたスペクトルを図 (c) に示す。スペクトルは、図 (a) と同様である。これは測定中に水を吸収したためとして説明される。

結論

$K_2 \cdot ^{57}Co(II)[Fe(II)(CN)_6] \cdot xH_2O$ ($x \approx 2$) 中において ^{57}Co の軌道電子捕獲および放出により生成する ^{57}Fe 原子は室温においてメスバウアー効果の測定にかかるまでの時間経過した後は Fe^{2+} イオンとしては存在せず主として $Fe(II)$ または $Fe(III)$ の低スピン錯体を形成していると考えられる。また無水の $K_2Co(II)[Fe(II)(CN)_6]$ 中において生成する ^{57}Fe 原子は含水塩の場合と異なる錯体を形成するものと推定される。

お茶の水女子大・理 佐野 博敏, 菅野 光子

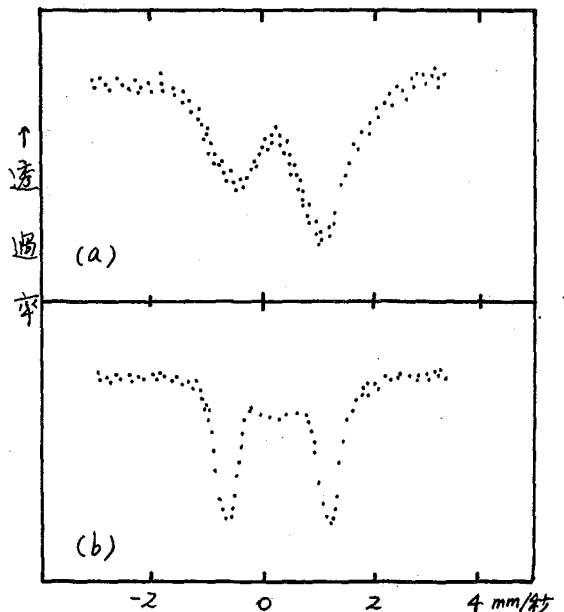
固体化合物のホット・アトム化学の研究は従来多くおこなわれてきているが、核変換直後の固相内の化学的状態をしらべるためには、いままでの溶解および化学分析による方法ではいろいろな化学変化をうけ、さらに放射線や熱によるアニーリングなどをうけるために、ほとんど意味のないデータしか得られなかった。

好都合なことに、メスバウアー効果の発見後、これを利用すれば核変換後 $10^{-8} \sim 10^{-7}$ 秒の化学的状態をしらべ得る可能性が生じたために、最近次第にその応用がこころみはじめられてきた。しかしながら、いままではその対象とされた化合物も至としていわゆる単純なイオン結晶などに限られていた。

さきに筆者らは、いくつかの ^{57}Co 標識コバルト錯化合物についてのメスバウアー・スペクトルについて報告したが¹⁾、それらの錯化合物はいずれも、シアンイオン、ニトロイオン、あるいはアンモニア分子など比較的小さい配位子からつくられたものであった。その際観測された幅ひろいスペクトルピークが、上記配位子の配置の中がみによるものかどうかについてさらに知見を得るため、今回は空間的に大きい配位子によってつくられた錯体として tris- α -nitroso- β -naphtholato ^{57}Co (III) をえらんで、その EC 崩壊で生ずる ^{57}Fe の状態をメスバウアー・分光学的にしらべた。

実験方法は、すでによく知られている等加速度(拋物線)方式を利用し、自製の駆動装置に400チャンネル波高解析器をタイムモードで組合わせてメスバウアー・スペクトルを測定した。線源試料の tris- α -nitroso- β -naphtholato ^{57}Co (III) は、適当量の ^{57}Co と担体コバルトをふくむ酢酸酸性水溶液に、過酸化水素の存在のもとで α -nitroso- β -naphthol を加えて合成された。標準吸収体としては310ステンレススケールはくを用いた。なお、比較のために tris- α -nitroso- β -naphtholato Fe (III) も合成し、そのメスバウアー・スペクトルを観測した。試料は室温および液体窒素温度に保って測定され、速度軸の検量には鉄はくのゼーマン分裂を利用し、ゼロ点は $\text{Ba}^{119\text{m}}\text{SnO}_3$ 対 BaSnO_3 のスペクトルを観測して定められた。

得られたメスバウアー・スペクトルは、



第 1 図

第1図(a)に示すように、分離した幅のひろい二本のピークが観測される。このスペクトルの解析はかなり困難であるが、 $K_2[^{57}\text{Co}(\text{CN})_6]$ 、 $K_3[^{57}\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ 、 $[^{57}\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$ 、および $\text{trans}[^{57}\text{Co}(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ などの錯化合物のスペクトル線の主ピークは、いずれも親化合物と類似の鉄錯化合物のスペクトルと推定されたことから考えて、この場合も大きい二本のピーク位置から推測すると、第1図(b)に示した $\text{tris-}\alpha\text{-nitroso-}\beta\text{-maphtholato Fe(III)}$ のスペクトルと、異性体シフトおよび四極子分裂の値がきわめてよく一致していることから、 $\text{tris-}\alpha\text{-nitroso-}\beta\text{-maphtholato } ^{57}\text{Co(III)}$ が EC およびそれにつづく I.T. 崩壊で ^{57}Fe の第一励起準位に到達した際には、ほとんど $\text{tris-}\alpha\text{-nitroso-}\beta\text{-maphtholato } ^{57}\text{Fe(III)}$ として存在しているものと考えられる。ただし、(b)図にくらべて(a)図ではきわめて大きいピーク幅のひろがりが見られることから、構造的にかなり多様なわずかなはずみを残していること、および少量の別の化学的状態の ^{57}Fe の存在を否定することはできない。

このようにかなり大きい配位子をもつ錯体においても、幅のひろいピークを示すことから考えて、ピークのひろがりの原因は、単に配位子の空間的配置が核変換の過程で乱されることかおもなことであるとはいえないようである。

なお、鉄(II)は $\alpha\text{-nitroso-}\beta\text{-maphthol}$ と安定な緑色錯体をつくるが、このもののメスバウアースペクトルは、ほぼ第1図(a)または(b)の両ピークの間におらわれる筈であるが、もしも ^{57}Fe の周囲の原子配置によって生ずる電場勾配の影響が異常に大きくなければ (Fe(II)錯体はメスバウアースペクトルからは低スピン型と考えられるので) その筈は非常に少ないと考えられる。

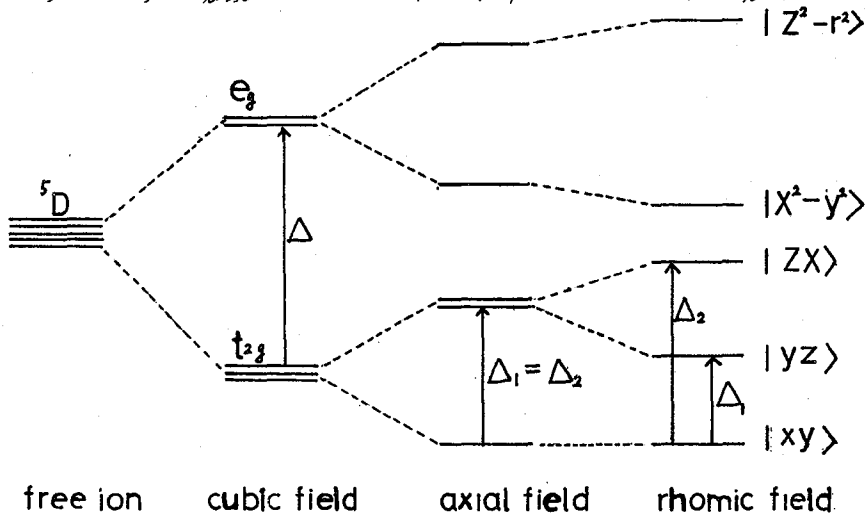
- 1) H. Sano and R. H. Herber, 4th Informal International Hot Atom Chem. Symposium, Kyoto, Oct. 11, 1967; NYO-2472-47.

電子計算機による四極子分裂の温度依存性の解析

103

九大理 高島良正・前田米蔵・梅本春次
愛媛大工 中山祐輔

メスバウアー効果の測定で得られた一つの重要なパラメータである四極子分裂の値を、定量的に解釈しようとする試みが行なわれている。とくに2価の鉄化合物では四極子分裂の値が大きく、変動範囲も広いので2価の鉄化合物の場合より取扱いが容易です。すでに幾つかの研究例がある。われわれもすでに日化才21年会(大阪)で報告したように、鉄(II)-ジベンゾイルメタン系化合物についてそのような定量的解釈法を試みたが、データの解析がやゝ複雑であったので、今回は電子計算機を用いた一般的に適用できるデータ解析用基本パターンを作成を行なった。その基本的考え方は四極子分裂値が3d電子のふるまいに大きく依存し、3d電子のふるまいは配位子場理論で説明できるので四極子分裂値を配位子場理論と関連づけることである。すなわち鉄(II)のd軌道のいろいろな化学的環境におけるエネルギー準位は次のように表わされる。



試料の温度を変化させれば Boltzmann 分布則に従って各エネルギー準位における電子分布が変化し、それから以下に述べる式に従って四極子分裂値に変化をもたらす。

一般に四極子分裂 ΔE は次式によって与えられる。

$$\Delta E = \frac{1}{2} e^2 q Q \left(1 + \frac{1}{3} \eta^2\right)^{1/2} \quad (1)$$

ここで $e^2 q$ は z 軸方向の電場勾配、 η は非対称度、 Q は四極子モーメントである。 q は中心イオンに起因する成分と配位子に起因する成分に分けられる。すなわち

$$q = q_{ion} + q_{lig} \quad (2)$$

これはさらに Steinheimer の遮蔽定数 γ_{∞} と反遮蔽定数 R で補正されなければならない。すなわち

$$q = (1-R) \cdot q_{ion} + (1-\gamma_{\infty}) \cdot q_{lig} \quad (3)$$

ここで自由イオンに対する電場勾配の絶対値, $(\frac{4}{7})\langle r^3 \rangle_{3d}$, 共有性係数 α^2 , Boltzmann 分布係数 F を入れると g_{ion} , g_{lig} は次のように表わされる。

$$g_{ion} = (1-R) \cdot \frac{4}{7} \langle r^3 \rangle_{3d} \cdot F(\Delta_1, \Delta_2, T) \cdot \alpha^2 \quad (4)$$

$$F = \frac{[1 + e^{-2\Delta_1/kT} + e^{-2\Delta_2/kT} - e^{-\Delta_1/kT} - e^{-\Delta_2/kT} - e^{-(\Delta_1+\Delta_2)/kT}]^{1/2}}{1 + e^{-\Delta_1/kT} + e^{-\Delta_2/kT}} \quad (5)$$

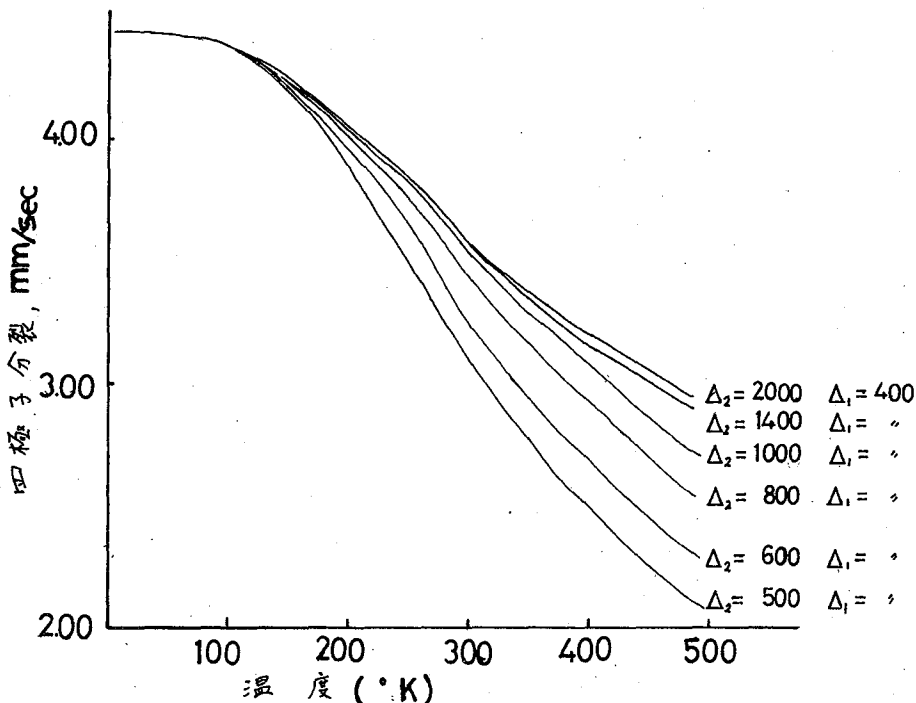
$$g_{lig} = -(1-\gamma_{\infty}) \frac{14(\Delta_1^2 + \Delta_2^2 - \Delta_1\Delta_2)^{1/2}}{3e^2 \langle r^3 \rangle_{3d}} \quad (6)$$

$$(1-R)\langle r^3 \rangle_{3d} = 2.23 \times 10^{25} \text{ cm}^3, \quad (1-\gamma_{\infty}) = 12, \quad \langle r^2 \rangle_{3d} = 3.91 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$$

ただ $\Delta_1 = \Delta_2$ の場合には式を簡略化され, 四極子分裂は次式で与えられる。

$$\Delta E = \frac{1}{2} e^2 Q [(1-R) \cdot \frac{4}{7} \langle r^3 \rangle_{3d} \left(\frac{1 - \exp(-\Delta/kT)}{1 + 2 \exp(-\Delta/kT)} \right) \cdot \alpha^2 - (1-\gamma_{\infty}) \frac{14\Delta}{3e^2 \langle r^2 \rangle}] \quad (7)$$

以上のような式で, 実際考えられる T (温度), Δ_1, Δ_2 の種々の組合せから得られた値と之を四極子分裂の理論値を電子計算機で計算させた。データは数分に及ぶがそれらを整理し, 次の図に示すような温度と四極子分裂の値の関係で表わせば, 12枚の図にあらわした電子状態に対応するものを網羅できる。



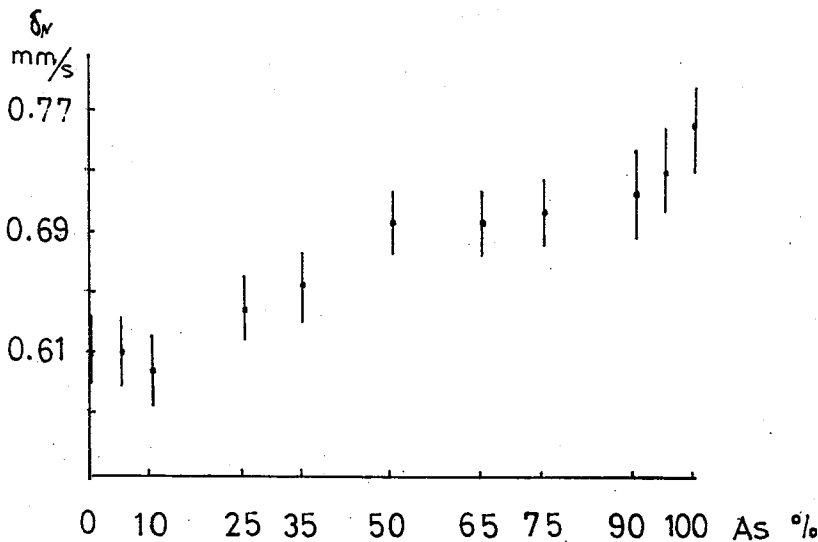
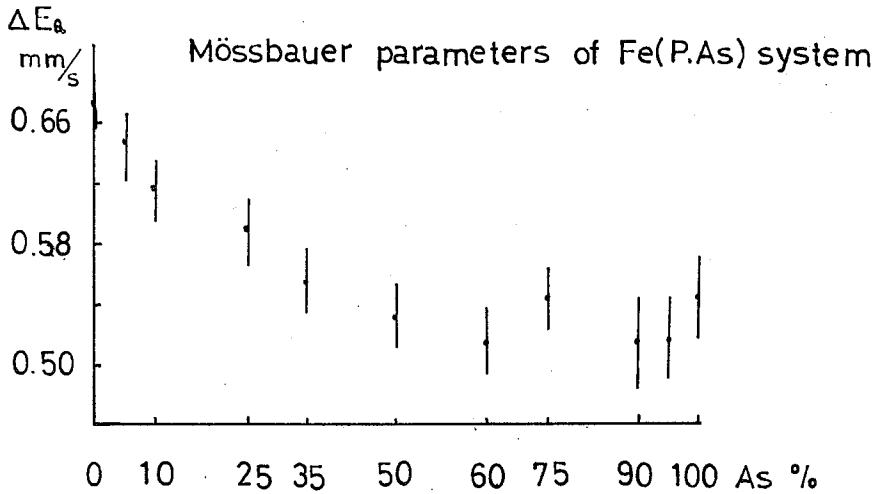
このようにして, ある試料の四極子分裂の温度変化を観察すれば d 軌道の構造, ひいては化学結合の状態がわかったことになり, 現在のところ広い温度範囲にわたる四極子分裂のデータはほとんどないこと, および他の分光学的方法で得られたデータとの比較はなされておらずという点でまだ確立された方法とは云えない。それらの問題点について詳細に述べる。

Fe(P, As)系混晶のメスバウアースペクトル

104

九大理. 前田米蔵, 高島良正, 梅本春次.

序. 混晶系のメスバウアー効果については昨年の第11回放射化学討論会でFe(P_{0.2}As_{0.8})
 ・2H₂O系混晶のことを報告した。そのときは混晶によって四極子分裂の増大があつ
 たけれどもアイソマーシフトについてははっきりしたことは言えなかつた。そこ
 で今回、鉄原子のまわりに直接P, Asが配位するようFe(P, As)系について調べてみ
 た。



実験.

FePとFeAsを両端
 の組成としてFeP_x
 As_xの混晶11種
 を作る。
 混晶は電解鉄と赤
 リン、金属元素を
 適当な比(但し、
 Fe:P+As=1:1)
 に混合し、これを
 石英管の中に真空
 封入して電気炉中
 で28時間1000°C
 ±50°Cに加熱して
 作った。
 各試料を70°C,
 室温、dry-ice温度
 液体窒素温度で
 メスバウアースペ
 クトルをとった。

表1. 左図の横軸のAs
 %というのは、FeP_x
 As_xにおいてAs=0.25
 であることを示す。

結晶構造. FeP は $B31[\text{MnP}]$ 型結晶構造を持つ。これは $B8[\text{NiAs}]$ 型結晶格子がかなり歪んだもので、鉄原子は歪んだ八面体的に6個のPによって囲まれ、リン原子はFeの三角柱型配置の中心にある。

結果及び考察.

上記11種の混晶についてスペクトルの分裂は明瞭であるので混晶はかなり均一なものが生成していると思われる。

FeP , FeAs は非常に歪んだ構造をもつので大きな四極子分裂が見られるが $\text{Fe}(\text{PO}_4 \cdot \text{AsO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 系, $(\text{Fe}, \text{Al})\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 系混晶の場合と異なって混晶にした場合の四極子分裂は下に凸の形をしている。このように四極子分裂の値が上に凸になったり、下に凸になったりする直接の原因が何に起因するかは明らかでない。

アイソマーシフトはニトロプルシッドナトリウムを中心から計算して FeP で 0.61 mm/s , FeAs で 0.77 mm/s でPとAsの電気陰性度は0.1しか異なるのにこのように逆にアイソマーシフトが大きく異なるのは金属間化合物がこのような単純な理論で扱えないことを示す。

混晶における吸収率の著しい変化は前回同様みられなかった。

低温における測定結果.

液体窒素温度では全試料とも半値巾 $\sim 1 \text{ mm/s}$ 程度のブロードなスペクトルとなった。またドライアイス温度ではブロードなものと分裂したものと試料によって異なるものが得られた。一方 FeP の磁化率を液体窒素温度から室温までの範囲で測定してみると温度に対して1/2は直線となり常磁性で不連続な突は見出されなかった。 FeP に対して低温での結晶構造は分かっていないので、液体窒素からドライアイス温度の範囲にかけて変態突があるのかどうか明らかでない。しかしブロードになる温度範囲が広すぎることを、ドライアイス温度では試料によってまちまちであること等から相変化によってブロードになるとは考えにくい。

クロム酸カリウムにおけるクロムの(r, n)
反応に伴う化学的效果

東北大・理 塩川孝信, 大森巍, 葉有財

〔目的〕

ホットアトムの研究についてクロム酸カリウムは熱的に安定と長い半減期($t_{1/2} = 27d$)の ^{51}Cr を有する点で従来広く研究されて来た。これは主として(r, r)反応を利用したものである。本研究では比較のためクロム酸カリウムを30~65 MeV 制動放射線で20分~3時間照射し $^{52}\text{Cr}(r, n)^{51}\text{Cr}$ 反応により生成した ^{51}Cr の化学的挙動を検討した。

〔実験方法〕

a) 試料: 照射試料は重クロム酸カリウムと炭酸カリウムとから合成した高純度の固体結晶を用いた。粉碎したその約0.6gを三本の硬質ガラスアンブルに封入して同時照射を行なった。

b) γ 線照射: 東北大核理研ライナックで室温のまま、最大30~65 MeV (平均50~60 μA) 制動放射線で20分~3時間照射した。

c) 分析法: 照射試料を水に溶かし Cr^{3+} 担体を加えた後二等しその一方から Cr(VI) フラクシオン(リテンション, R)を求めるため、希硝酸で pH を 2.5 ± 0.3 に調節し、 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ の飽和溶液を滴加し PbCrO_4 を沈澱させその沈澱を口別した。他方から ^{51}Cr の全放射能を求めるため、水酸化ナトリウムでアルカリ性とし過酸化水素で酸化して前者と同様に PbCrO_4 の沈澱とし口別した。両者の場合、 PbCrO_4 の沈澱は一定量のヒドロキシルアミン塩酸溶液で溶解しポリエチレン管に受けて放射能測定を行なった。

d) 測定: 測定は NaI(Tl) シンチレーターに接続したマルチチャンネル波高分析器により0.32 MeV γ 線の光電ピークを計数して行なった。

e) Isothermal annealing: 照射試料を小さいガラス管に入れ一定温度に保った恒温槽でisothermal annealingを行なった。

〔結果および考察〕

a) Initial retention (R_0): ^{51}Cr の initial retention は γ 線の照射強度の増加と共に高くなっている。この事は γ 線のアニーリング効果が強く寄与する事を示唆している。その結果は表I. に示した。なおクロム酸塩系では $^{50}\text{Cr}(r, n)^{49}\text{Cr}$ 反応による ^{49}Cr の化学的挙動に関しても同様な initial retention の値が得られた。

b) Isothermal annealing: 30 MeV (50~60 μA) で40分照射した試料を小分けして152°, 185°, 228°, および270°Cでisothermal annealingを行なった。試料は同時に加熱して10分, 20分, 40分, 120分, 240分の五英をとり各々のリテンションを求めた。結果をFig. I に示した。

リテンション値は温度の上昇とともに高くなっている事がわかる。

C) Isochronal annealing : 最大 4.5 MeV (50 μ A) で 2 時間照射した K_2CrO_4 結晶を小分けして各一定温度に保って 6 時間加熱アニーリングし、 ^{51}Cr のリテンションをアニーリング温度に対してプロットした結果を Fig. 2 に示した。

そのリテンションは (n, r) 反応と比較すれば、いづれも高くしかも 40 ~ 150 $^{\circ}\text{C}$ においてリテンションは一定値を示し Harbottle ら* が得た isochronal annealing 曲線にあらわれた "Step" を見ることが出来なかつた。

TABLE I Initial retention values of potassium chromate

Irradiated time (min)	R ₀ (%)			
	30 MeV 50 ~ 60 μ A	4.5 MeV 50 ~ 60 μ A	60 MeV 40 ~ 50 μ A	65 MeV 140 μ A
20	74	—	—	—
40	75	76	—	—
60	77	—	—	—
120	79	82	82	—
180	—	—	88	95

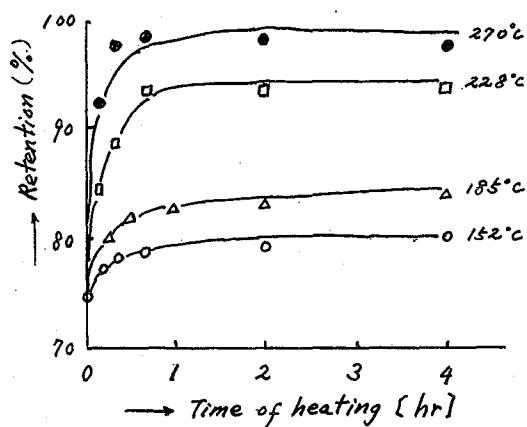


Fig. 1. Isothermal annealing of irradiated K_2CrO_4 at various temperature

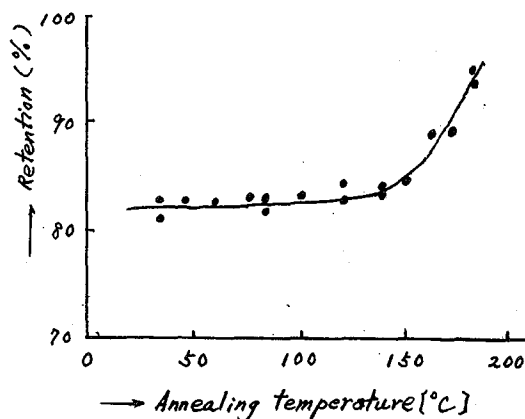


Fig. 2 Isochronal annealing Curve (6 hrs)

* P. Gütlich, G. Harbottle, *Radiochim. Acta.*, **8**, 30 (1967)

アルカリ金属臭素酸塩(^{80m}Br)の核異性体転移に伴う化学的効果東北大・理 塩川孝信, 佐々木貞吉,
高橋秀逸

従来、臭素酸塩のホットアトム化学は、そのほとんどが (n, γ) 反応を主とする誘導核反応を利用したものである。このとき反跳原子は数百eVから数百keVの運動エネルギーを受け、これにより化学結合の切断が起る。一方、 $^{80m}\text{Br} \xrightarrow{\text{IT}} ^{80g}\text{Br}$ 壊変においては、49 keV γ 線による内部転換電子の放出とそれに伴うオージェ効果により結合の切断が起り、例えば $^{79}\text{Br}(n, \gamma)^{80m}\text{Br}$ 反応の場合とは異なる実験結果が得られるものと期待される。本研究では五種のアルカリ金属臭素酸塩(^{80m}Br)について核異性体転移後の $^{80g}\text{BrO}_3^-$ の収率を求め、 (n, γ) 反応のデータと比較検討することを目的とした。さらに真空下で K^*BrO_3 を加熱した結果、核異性体転移に起因すると考えられる中性臭素化学種が微量ながら検出された。

〔実験法〕

a) 試料: Br_2 をガラスアンプルに封入後、最大45 MeVガンマ線で2時間照射し、 $^{81}\text{Br}(n, \gamma)^{80m}\text{Br}$ 反応により ^{80m}Br を得、30%水酸化ナトリウムまたは水酸化カリウム溶液を用い、常法に従って Na^*BrO_3 および K^*BrO_3 を合成した。他の臭素酸塩は、 K^*BrO_3 を陽イオン交換樹脂柱に通して H^*BrO_3 とし、これに等量のアルカリ金属塩化物を加え溶液を濃縮して得た。得た結晶は脱水乾燥し Br^- が含まれていないことを確かめた。次に所定の温度のもとで2時間以上放置し、それぞれの条件下での $^{80g}\text{BrO}_3^-$ の収率を求めた。なお、等温熱アニーリングに際しては、グリセリン浴を用い、温度コントローラーによりその温度変化を 1.5°C 以下におさえた。

b) 分析法: おのおのの試料、約60mgを10mlの溶媒に溶解して Br_2 を含む同量の四塩化炭素で1分間振盪し、交換反応により $^{80g}\text{Br}^-$ を直ちに抽出分離した。一方、 $^{80m}\text{Br} \xrightarrow{\text{IT}} ^{80g}\text{Br}$ 壊変に伴う中性臭素化学種を捕集するためには下図のような実験装置を利用した。粉細した約300mgの K^*BrO_3 をC部の試料管に入れ 230°C で10分間加熱し

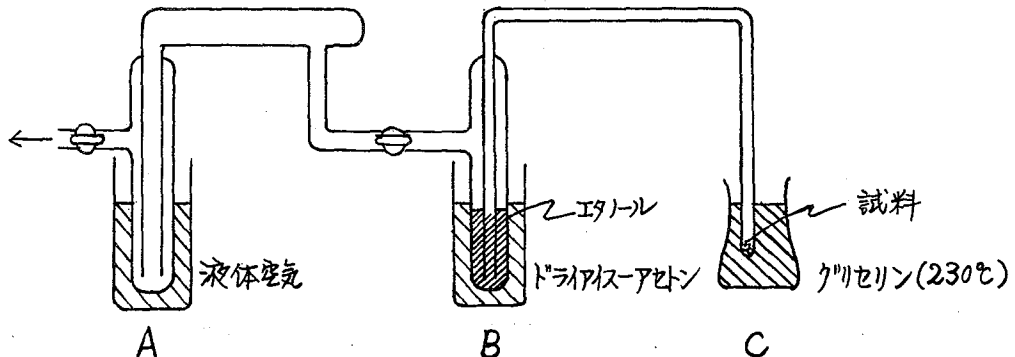


図1. 中性臭素化学種の捕集装置

た。この間、真空系は 10^{-3} mmHg以下に保ち発生すると考えられる気体をB部に誘導しドライアイス-アセトン温度の、エタノール中に捕集した。

C) 測定: NaI(Tl)シンチレーターに接続した多重波高分析器により、0.62 MeVの光電ピークを積分計測した。なお抽出分離法によって $^{80g}\text{BrO}_3^-$ の収率を求める際には抽出率および振盪中の ^{80g}Br (18分)の壊変について、補正を行なった。

〔結果および考察〕

図2には、2時間以上放置した後の $^{80g}\text{BrO}_3^-$ の収率を保存温度と共にプロットした。 $^{80g}\text{BrO}_3^-$ の収率は室温以下ではそれほど変化しはりが室温以上ではゆるやかに増加した。通常の等温アニーリングの場合と同様、アニーリング温度の上昇に伴って反応速度が大きくなった結果であろう。また表1には試料を77°Kおよび457°Kで2時間以上放置した後の $^{80g}\text{BrO}_3^-$ の収率を示す。両温度における収率の差 ΔY は、陽イオンの影響を強く受け、そのイオン半径が増加すると ΔY が減少し、アニーリングの反応速度が小さくなる傾向を示した。これは同一化合物につれてのHarbottleら¹⁾の ^{79}Br (n, γ) ^{80m}Br および ^{81}Br (n, γ) ^{82}Br 反応の場合の傾向に類似しているが収率そのものはこれら(n, γ)反応

のデータの約3倍になった。一方、 $^{80m}\text{Br} \xrightarrow{\text{IT}} ^{80g}\text{Br}$ によって生成したと考えられる中性臭素化学種が上記の実験条件のもとで微量(~0.2%)はがら検出された。化学的な安定性から考えてこれは $^{80g}\text{Br}_2$ と推定される。

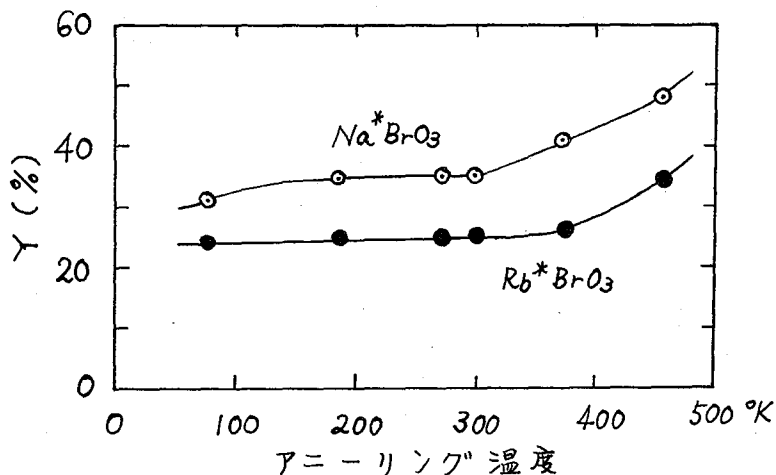


図2. $^{80g}\text{BrO}_3^-$ の収率とアニーリング温度との関係

表1. ^{80m}Br のIT壊変における $^{80g}\text{BrO}_3^-$ の収率

化合物	収率 (%)		ΔY (%)
	77°K	457°K	
Li*BrO ₃	25.7	40.5	14.8
Na*BrO ₃	31.4	47.2	15.8
K*BrO ₃	32.5	43.6	11.1
Rb*BrO ₃	24.5	34.8	10.3
Cs*BrO ₃	32.2	35.5	3.3

1) J. Jach and G. Harbottle, Trans. Faraday Soc., 54, 520 (1958).

臭素酸塩のホットアトム化学

107

(熊本大工)・岸川俊明・吉田泰三・遠山晋一・大吉 昭・
四宮知郎

中性子照射した臭素酸塩結晶中における臭素原子の (n, γ) 反応に伴う化学的効果については幾多の報告がなされている。いずれの場合も分析の段階において結晶を水溶液としたのちに放射性臭素の化学種の分布を測定している。臭素酸塩水溶液を中性子照射した場合の放射性臭素の挙動が結晶を照射した場合のそれと同様であるかは興味ある問題であるが、この点に關しては知見に乏しい。Libby¹⁾らは臭素酸塩水溶液を中性子照射し、 $^{79}\text{Br}(n, \gamma)^{80\text{m}}\text{Br}$ 反応で生成した $\text{BrO}_3^- (^{80\text{m}}\text{Br})$ の $^{80\text{m}}\text{Br}(\text{I.T.})^{80}\text{Br}$ 反応に対する化学的効果を沈澱法により検討して、 $\text{Br}^- (^{80}\text{Br})$ を生じることを見出している。本研究においては、臭素酸カリウム水溶液を中性子照射し、 (n, γ) または (I.T.) 反応によって生成する ^{82}Br 反応原子の化学種の収率を調べた。また照射試料のモードを変えて (n, γ) および (I.T.) 反応をもたらしした場合の ^{82}Br 化学種の収率を調べた。1) D. C. DeVault and W. F. Libby, Phys. Rev., **55**, 322 (1939).

[実 験]

試 料 臭素酸カリウム水溶液 (0.1M) は市販特級品を再留水に溶解して得た。
中性子照射 照射は京大原子炉の Pn-3 (出力 1000kw, 熱中性子束 $5 \times 10^{12} \text{ n/cm}^2\text{-s}$) により、気送管中温度 (約 40°C) またはドライアイス温度で数分同行なった。照射後試料は直ちに溶解、融解または低温保存 (ドライアイス温度) した。溶解には再留水を用いた。

分 離 化学種の分離は濾紙電気泳動法により行なった。電解液として 0.1N NaClO_4 溶液を、冷却剤には四塩化炭素を用いた。印加電圧は 50 V/cm で 3分間通電した。分離帯の決定はオートラジオグラフ法によった。泳動濾紙を 2mm 中に切り、またはオートラジオグラムに対応する部位を切取り放射能強度測定を試料とした。測定は NaI(Tl) ウェルクリスタルシンチレーションカウンターにより、 $^{80\text{m}}\text{Br}$ を充分崩壊させたのち ^{82}Br について行なった。

[結果 および 考察]

中性子照射した臭素酸カリウム水溶液の一部を経時採取し、濾紙電気泳動法により分離した化学種の収率の分布は Fig. 1 に示す様に放置時間とともに変化した。 $\text{BrO}_3^- (^{82}\text{Br})$ の収率が減少し、 $\text{Br}^- (^{82}\text{Br})$ の収率の増加がみられた。しかしながら、照射後 24 時間以上経た臭素酸カリウムを再留水に溶解したのちに存在する化学種の収率の分布には変化がみられなかった (Fig. 2)。このことは、前者では中性子照射後に同位体交換反応とは異なる反応により分布の変化がもたらされていることを示している。

$\text{BrO}_3^- (^{82}\text{Br})$ の収率の減少および $\text{Br}^- (^{82}\text{Br})$ の収率の増加の速度を解析するために、もはや減少 (または増加) が観測されなくなったときのイオン種の収率を Y^∞ 、照射直後より Δt 分経過したときの収率を $Y^{\Delta t}$ とし、 $Y^{\Delta t} - Y^\infty$ の絶対値を Δt に対して片対数目盛上にプロットしたところ、直線を与えた。これらの反応の次数は一次であ

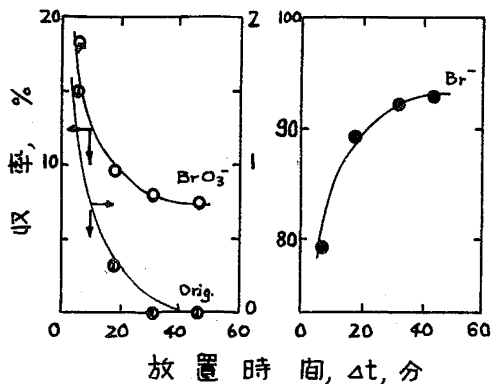


図1 収率と放置時間との関係
(KBrO₃ aq. 照射終了時 = Δt = 0)

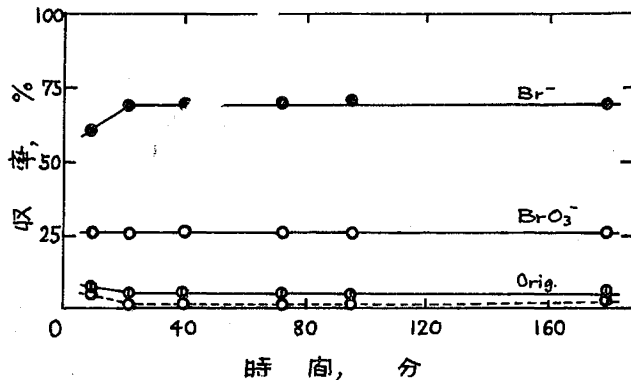


図2 溶解後の放置時間と収率との関係
(KBrO₃ 結晶を照射、>24時間保存後溶解)

ることが判明し、半減期として BrO₃⁻ および Br⁻ の収率についてそれぞれ 5.53 および 5.29 分が得られた。(n, γ) 反応によつて生成した ^{82m}Br (半減期 ≈ 6分) は (I.T.) 反応で ^{82g}Br となる。^{82g}Br は内部転換とそれに伴うオージェ効果により多重電荷をおび、その結果分子 (またはイオン) 内フーロン反登による反跳エネルギーを得、結合の切断が起ると考えられる。BrO₃⁻(^{82g}Br) および Br⁻(^{82g}Br) の収率の分布の変化の速度と ^{82m}Br の崩壊の速度とがほぼ一致することは、これらの収率の変化が ^{82m}Br 核異性体転移に伴う効果に起因するためと考えられる。

臭素酸カリウム結晶を中性子照射直後に再留水に溶解した試料、および臭素酸カリウム水溶液をドライアイス温度で凍結照射し照射直後に融解した試料について、これらの一部を経時採取 (第1回目の採取のとき、^{82m}Br のほぼ2半減期を経過していた) し電気泳動分離した結果、BrO₃⁻(^{82g}Br) の収率は放置時間に関係なくほぼ一定の値を示した。

表1 照射・放置試料のモードと ^{82g}Br のリテンション

照射 → 放置 (n, γ) (I.T.)	^{82g} BrO ₃ ⁻ %
KBrO ₃ cryst. → KBrO ₃ cryst.	22.1 ± 1.5
KBrO ₃ cryst. → KBrO ₃ aq.	10.6 ± 1.1
Solidified → Solidified KBrO ₃ aq. KBrO ₃ aq.	13.8 ± 0.8
Solidified → KBrO ₃ aq. KBrO ₃ aq.	8.0 ± 1.1
KBrO ₃ aq. → KBrO ₃ aq.	9.7 ± 0.5

中性子照射時 (主として (n, γ) 反応) と放置時 ((I.T.) 反応) における試料のモードをかえ、⁸¹Br(n, γ)^{82m}Br → (I.T.)^{82g}Br および ⁸¹Br(n, γ)^{82g}Br の核過程を経たのちのリテンションを表1に示す。水溶液中で (I.T.) 反応をもちた場合には、結晶中でよりも低いリテンション値を示した。^{82m}BrO₃⁻ が水溶液中で (I.T.) 反応を経たのちに ^{82g}Br⁻ となることは、Libby⁴⁾ が得た ^{80m}BrO₃⁻ についての知見と一致した。

ハロゲン酸素酸塩のホットアトム化学

108

(理研) ○安部文敏, 安部静子, 斎藤信房

われわれはこれまで臭素酸塩(1,2)およびヨウ素酸塩(3)について、反跳ハロゲン原子の酸化状態に対する陽イオン・結晶水・核反応の種類などの効果を調べて来たが、この講演ではヨウ素酸塩についてその後得られた結果とハロゲン酸素酸塩のシリーズの最後として塩素酸塩について行った実験の結果を報告し、ハロゲン酸素酸塩のホットアトム化学全体を通じた考察を行う。

【実験方法】

中性子照射 試料の照射はすべてドライアイス温度で行った。(1)速い中性子による照射—IPCRサイクロトロンで加速した20 MeV 重陽子ビームで金属ベリリウムターゲットを衝きするさいに得られる速い中性子で1時間照射した。(2)熱中性子による照射—立教大学のTRIGA II型原子炉の回転試料棚で1分間照射した。
化学分離 照射した試料は担体を加えた水に溶解し、イオン交換法により放射性の陽イオンを除いたのち、ヨウ素酸塩の場合は AgI または KIO_4 を、また塩素酸塩の場合は AgCl または KClO_4 をそれぞれ次殿させることにより、各酸化状態にあるハロゲン原子を分離した。

放射能測定 ^{126}I , ^{38}Cl , $^{34\text{m}}\text{Cl}$ の γ 線をNaIシンチレーションカウンターで測定した。 $^{34\text{m}}\text{Cl}$ の場合は共存する ^{38}Cl の寄与を除くための γ 線スペクトルを測定し、145 keVの γ 線の光電ピーク部分のみを用いた。

【結果】

ヨウ素酸塩における $^{127}\text{I}(n, 2m)^{126}\text{I}$ 反応 表Iに見られるように $(n, 2m)$ 反応の場合のリテンション値は (n, γ) 反応の場合(3)より一般にかなり低い。陽イオン・結晶水の効果については両反応の間でいちじるしい平行関係が認められる。

ヨウ素酸塩における重水の同位体効果 ヨウ素酸ナトリウム4水化物の結晶水を重水に置きかえた試料について、 $^{127}\text{I}(n, \gamma)$, ^{127}I および $^{127}\text{I}(n, 2m)^{126}\text{I}$ 反応の実験を行ったが、いずれの場合も実験誤差の範囲をこえる同位体効果は認められなかった。

塩素酸塩における $^{37}\text{Cl}(n, \gamma)^{38}\text{Cl}$ 反応 表IIIに示す7種類の塩について実験を行った。塩素酸塩は一般にリテンション値が低く、陽イオン・結晶水の効果を調べることは容易でないが、ヨウ素酸塩の場合と同様にカリウム塩とセシウム塩のリテンション値の間に有意の差が認められた。またバリウム塩においては ClO_4^- のフラクションに若干の放射能が認められた。

塩素酸塩における $^{35}\text{Cl}(n, 2m)^{34\text{m}}\text{Cl}$ 反応 カリウム塩、バリウム塩についてリテンション値を求めた。いずれの塩の場合にも (n, γ) 反応よりかなり高いリテンション値が得られた。

- (1) N. Saito, F. Ambe, H. Sano, *Radiochim. Acta*, **7**, 131 (1967).
- (2) N. Saito, F. Ambe, H. Sano, *Nature*, **205**, 688 (1965); F.

Ambe, H. Sano, N. Saito, *Radiochim. Acta*, in press.

(3) 齋藤・安部, 第11回放射化学討論会, 1967.10., 東京; F. Ambe, N. Saito, 4th Intern. Hot-Atom Chem. Symposium, 1967.10., Kyoto.

表 I ヨウ素酸塩, $M(\text{IO}_3)_m \cdot m\text{H}_2\text{O}$ における $(m, 2m)$ 反応で生成する ^{126}I のリテンション値

M \ m/m	0	1	2
Li	36 ± 1 %		
Na	40 ± 1	31 ± 1 %	
K	40 ± 2		
Cs	46 ± 1		
Mg	39 ± 1		34 ± 2 %
Zn	38 ± 2		
NH ₄	17 ± 1		

表 II ヨウ素酸ナトリウム水化物における重水の同位体効果

同位体 反応	$(m, \gamma)^*$	$(m, 2m)$
H ₂ O	37 ± 1 %	31 ± 1 %
D ₂ O	38 ± 1	32 ± 1

*サイクロトロンから得られる速い中性子を減速して用いた。

表 III 塩素酸塩, $M(\text{ClO}_3)_m \cdot m\text{H}_2\text{O}$ における (m, γ) 反応で生成する ^{38}Cl のリテンション値

M \ m/m	0	0.5	2	3
K	4.3 ± 0.3 %			
Cs	5.1 ± 0.2			
Ba	4.1 ± 0.2	3.7 ± 0.3 %		
Ni			5.2 ± 0.5 %	3.3 ± 0.3 %
Cu			3.6 ± 0.2	

表 IV 塩素酸塩, $M(\text{ClO}_3)_m \cdot m\text{H}_2\text{O}$ における $(m, 2m)$ 反応で生成する ^{34m}Cl のリテンション値

M \ m/m	0	0.5
K	7 ± 1 %	
Ba	9 ± 1	8 ± 1 %

理研 ○荒谷美智, 前藤信彦

〔目的〕

放射性壊変によって生ずる原子は、しばしば多価荷電イオンの状態となることが知られている。このようなイオンに対して質量分析をおこなう、 M/ne (M :質量数, n :荷電数, e :単位電荷, M 一定)における n の分布を知る方法が、いわゆる荷電分析である。本実験は荷電分析の前段階として、人工的につくられる非放射性原子のイオンを用いておこなったモデル実験のひとつである。

荷電分析におけるイオン源部分の問題は、測定対象である多荷イオンの量が本来非常にすくなくものだらう点にある。この解決法としては、1) イオン源部分での試料圧を大きくする、2) イオン源部分の体積を大きくする、3) 試料の比放射能を大きくする、の三つが考えられるが、1) は二次反応の影響のため上限があるので、実際には2) がよくおこなわれている。このため、普通の質量分析とはまったく違って、イオン源部分が、1) 試料のリザーバー、2) イオンの収束、3) イオンの引きだしの三つの機能を果たすことになる。このような機能をもつイオン源部分が有効にはたらく具体的条件を知るため、加速電圧・イオン源部分にある加速電極に配分される電圧・イオン電流の間の関係をしらべた。

〔方法〕

上にのべたような理由により、荷電分析用イオン源部分の後部に、通常の質量分析用の電子衝撃型イオン化装置をとりつけて、そこでできるイオンをイオン源部分へ入射して実験をおこなった。イオン源部分の有効体積は約30ℓあり、 10^{-5} mmHgでは、 3×10^{-4} cm³ NTPの試料が収容される。イオン源部分には20段の電極があり、1段は円形でメッシュ、他の19段はすべて環状である。イオン引きだし側に近づくにつれて、環の半径は徐々に小さくなり、出射スリットに至っている。メッシュの半径は20 cm、出射スリットの半径は4 mmである。加速電圧は最高5000 Vで、このうち最高10% (500 V) まではイオン源部分内加速電圧として配分することができる。出射スリットからイオンの進行方向へ12 cmのところに差動排気用スリットがあり、高さ8 cm、中は0から15 mmまで外から手動で調整することができる。差動排気系の能力は300 ℓ/secで、イオン源部分と分析管の間にあって、分析管内を 10^{-7} mmHgに保っている。

電子衝撃型イオン化装置は加速電圧最高2200 V、イオン化用電子加速電圧(フィラメント電圧)最高110 Vである。試料としては非放射性クリプトンを用いた。イオン化室における試料圧は 10^{-3} mmHgである。荷電分析の場合、イオンはイオン源部分のいたるところで生じるので、このことを考慮し、電子衝撃型イオン化装置をとりつける位置は、イオン源部分の後部の中心だけでなく、中心からはなれた所にも選んだ。

すでにのべた電子加速電圧の値からみて、クリプトンでは三個荷電イオンまでは検出できると予想されたが、 $^{84}\text{Kr}^{3+}$ が $M/e\ 28$ で、この位置に N_2^+ と思われるピークがあったため Kr^{3+} については実験をおこなわず、 Kr^+ と Kr^{2+} のみについて測定した。イオンの入射エネルギー（運動エネルギー）は、放射性原子から壊変によって生ずるイオンの場合の反跳エネルギーに相当するので、入射電圧は重要な量である。入射電圧は、イオンを打ち出す側の電子衝撃型イオン化装置のイオン化室の電圧と、イオンを受け入れるイオン源部分の高圧電極（メッシュ）の電圧との差であり、とくにニとわらぬかぎり、両者を同電圧（2200V）で使用している。

イオン電流測定は直流記録法でおこなった。

〔結果〕

実験の結果、まず Kr^+ と Kr^{2+} における同位体比のひとしいことが確認され、装置が正常に作動し、また関連する M/e については不純物ピークがなぬことを知った。

イオン源部分内加速電圧の配分については、 Kr^+ 、 Kr^{2+} ともに全加速電圧の5%において最大イオン電流値をあてるという結果が得られた。電圧配分をこれより大きくするとイオン電流は急に減少する。このことから、内部で収束されたイオンビームも、引きだしの電圧が適切でなぬと、検出系までイオン光学的に到達可能な安定な形のビームとして引き出されず、発散してしまうものと考えられる。なお、これについては文献値として5~7%という値が見られる。

次にイオン源内加速電圧をあげて行く場合、 Kr^+ に対する Kr^{2+} の比に着目してみると、3%弱のところを急に大きくなり、5%あたりから飽和している。これは、同一電場では、 Kr^{2+} の方が大きいエネルギー、すなわち2倍の運動エネルギーをもつことになり、収束して引きだしにくいことを意味している。これにより Kr^{2+} を充分引きだすには全加速電圧を $1/2$ にすればよいことがわかる。

さらに、電子衝撃エネルギーをかえて Kr^+ に対する Kr^{2+} の比をしらべ、クリプトンのイオン化断面積から予想して得られる傾向と一致した結果を得た。すなわち、 Kr^{2+} は30 eVあたりから出現し、40 eV付近から急に増加し、110 eVでは飽和の傾向を見せている。

イオン交換樹脂系のホットアトム化学(第15
報) CrO_4^{2-} 形における溶離液の種類の影響

(立教大厚研・立教大理)

○松浦辰男・板橋慶治・奥野久輝

1. 目的

イオン交換樹脂を利用したいわゆる流動照射法によって、前報(昨年10月の国際ホットアトム化学シンポジウム; *Radiochim. Acta* 印刷中)にひきつづき CrO_4^{2-} 形陰イオン交換樹脂をターゲットとし、今回は溶離液の種類を変えたときの収率と濃縮比への影響をしらべる。とくに溶離剤の錯形成能(安定度ならびに反応速度)と収率等との関係、および前報にひきつづき $Cr(VI)$ から $Cr(III)$ の生成の可能性を考察する。

2. 方法

照射方法はこれまでと同様であるが、すべて恒温(0° 附近, 20° , $40^\circ C$)でおこなった。溶離液としては今回はおもにオルトフェナントロリン(o-phen)およびジピリジル(dip)の水溶液をもちいた。樹脂粒径は120-150メツシユ, 40-50メツシユの2種についておこなった。

3. 結果

結果の一部を図1に示す。この図およびそのほか現在までに得られたデータから次の様なおこわかった。

- (i) 溶離液の種類 同一条件では ^{51}Cr の収率はだいたい $acac > dip > o\text{-phen}$ の順である。濃縮比に関してはこの三種の溶離剤の間では大差はない。
- (ii) 溶離液の濃度 o-phenについて、濃度が増すと収率は増加した。
- (iii) 溶離液のpH o-phenの場合、同一濃度でpHが6から5に低下すると収率は減少した。これはこれまでの一般的傾向とは逆であるが、錯形成のしやすさを考えればうなずける。
- (iv) 静止法との比較 dipについて、 $5 \times 10^{-4} M$, pH 6, 120-150メツシユ, 20° で流動法で収率19%のものが静止法では4.5%にすぎなかった。
- (v) 樹脂の粒径 粒径が大きくなると $acac$ 同様収率は低下した。このデータを指紋図作則¹⁾によって解析して初期収率を求めた。
- (vi) 照射温度 照射温度の上昇とともに収率は増加した。この傾向は $acac$ と同様であるが、o-phen と dip の場合いずれも温度が室温以上に上昇しても増加率はさほど大きくない。

全クロムの収率はo-phen と dip の場合温度の上昇とともに単調に増加している。それぞれの溶離液による全クロムの分離成分生成の反応速度の温度変化からこの反応の活性化エネルギーはo-phenで5.5 kcal/moleで、dipについてもほぼこのていど値であった。この値は $acac$ の16.5 kcal/moleの値に比しかなり小さい。

濃縮比については、o-phenの場合 $acac$ と同様照射温度とともに減少しているが、dipでは $20^\circ C$ でもっとも大きく、 0° , 40° とともにそれよりやや低い値になっている。これについては目下実験を重ねて検討中である。

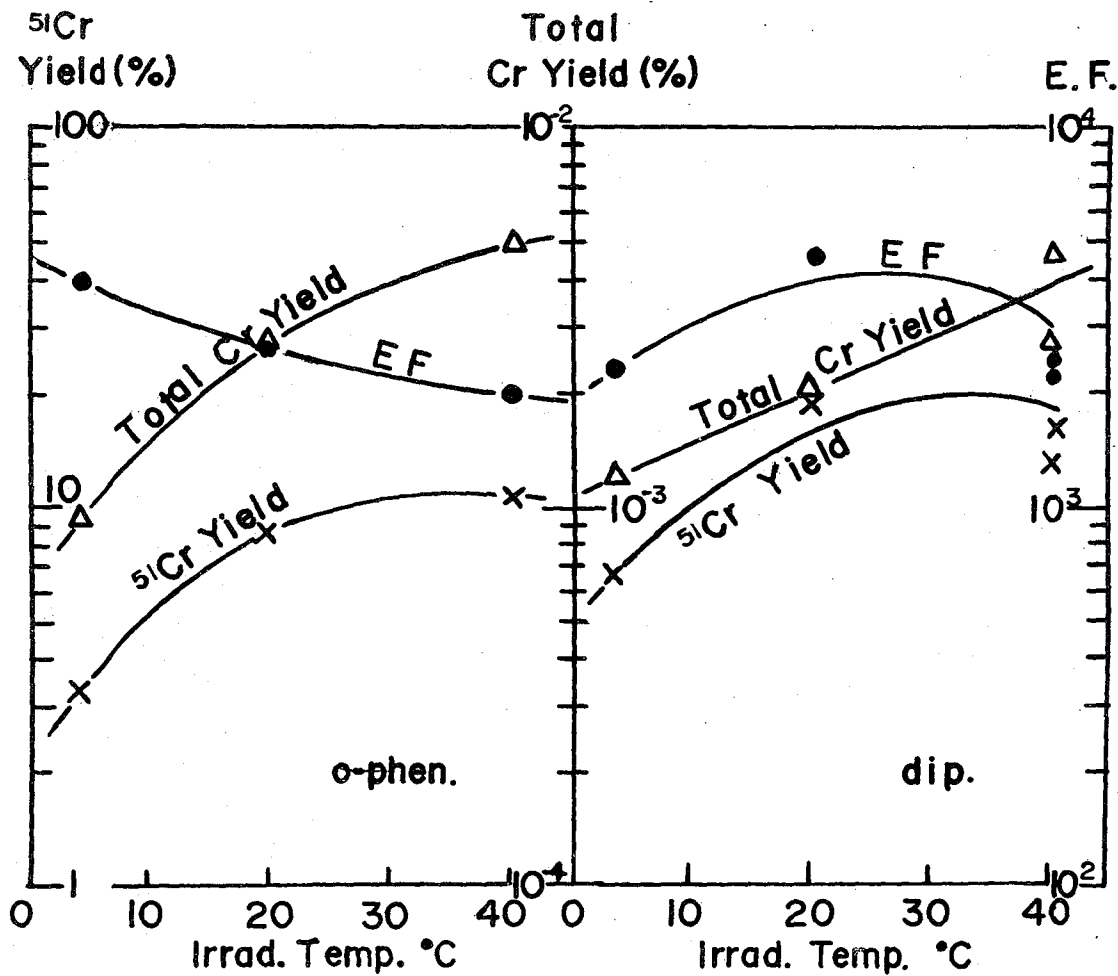


図1. 照射温度と⁵¹Cr 収率, 全クロム収率, 濃縮比との関係
 (溶離液の濃度はいずれも 5×10^{-6} Mol, 樹脂の粒度は 120-150 mesh)

なお, 溶離液の錯形成能に關し, 今後 Cr(III) および Cr(IV) イオンとこれらの錯形成剤との安定度定数および反応速度定数を求めたのち, これらと収率との相関関係を考察する予定である。

トリス-O-フェナントロリンルテニウム(II)塩
のホットアトム化学(オキ報)

名大理・立教大理* 佐々木研一, 山寺秀雄
石森達二郎* 奥野久輝*

光学活性な錯体 $d\text{-[Ru(phen)}_3\text{](ClO}_4\text{)}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ 結晶及びそのニトロベンゼン溶液を原子炉で中性子照射する際 ^{102}Ru の (n, γ) 反応によって生ずる放射性的な化学種として、ターゲットと同じ d 錯体と、それより少ない量ではあるがその対掌体である l 錯体が存在することをすでに報告した。今回もそれらの化学種の生成の割合に注目し、 d 錯体のニトロベンゼン溶液の照射における錯体濃度の効果、及び溶媒をニトロメタンとした場合の溶媒効果を検討した。一方固相については、照射前の結晶水の加熱脱水が照射直後及び照射・加熱後のリテンションに及ぼす影響をしらべた。

方法：固体試料は水から再結晶し、シリカゲル上で乾燥したものと、これを 140°C で 48 時間加熱脱水し重量が一定になったものを試料とした。加熱による重量変化は、錯体 1 モルに対して水 1.5 モルに相当した。溶液試料は脱水しないものをそれぞれの溶媒に溶解して調製した。

溶液試料は立教大学 TRIGH II 型炉回転試料棚で 2 時間、固体試料は原研 JRR-2 気送管で 1 分間照射した。固体試料は照射時を除き、照射の少し前から分析又は加熱の直前まで照射キャプセルごとドライアイス中に保った。

照射済み試料から純粋な錯体を分離する方法は、従来採用してきた光学活性体の形での再沈殿法とアルミナカラム法を併用した。照射済みの d 錯体をニトロベンゼンに溶解し、非放射性的な l 錯体のニトロベンゼン溶液を混合する。これをアルミナカラムに通じ分解生成物を除去する。通過液から錯体を水に抽出し、その水溶液から d 及び l 酒石酸アンチモノカルキウムにより、それぞれ d 及び l 錯体をこの順に分別沈殿しさらに再沈殿操作(4回)により精製する。 d 及び l 錯体への放射能の分布率は従来通り、⁽¹⁾精製した錯体の比放射能と、未処理の照射済み試料の比放射能の比に必要な補正係数をかけて決定した。

結果：結果は[表]及び[図]に示す通りである。表中 R_c , R_n , R_t は各々立体配置保存性 (conservative) リテンション、立体配置非保存性 (non-conservative) リテンション、及び全リテンションを表わし、それぞれ次式で与えられる。

$$R_c = *d - *l, \quad R_n = 2 *l, \quad R_t = R_c + R_n = *d + *l$$

ここで $*d$, $*l$ は各々 d 及び l 錯体への放射能の分布率 (%) である。この種の錯体の光学活性体のホットアトム効果による異性化の場合、バルクが全て d 型をとっている中でもし l 型の錯体が生ずるとしても、Walden 反転のように選択的に l ばかりを生ずる過程は起りにくく、 l 錯体と d 錯体とが同じ確率で生ずるラセミ化もしくは一旦分解後のラセミ体の合成のような過程を考える方が妥当である。つまりこの過程は l 錯体と同量の d 錯体を生成する (立体配置非保存)。従って、観測された放射性的 d 錯体の内で保存的に生成したものはその分を差し引いた量となる。そこで、これらの仮定にもとづいて、もとの立体配置を保存する機構と保存しない機構の支配する割合を、

それぞれ上記の R_c , R_n が表わすならば、それらは上述の式で与えられることになる。

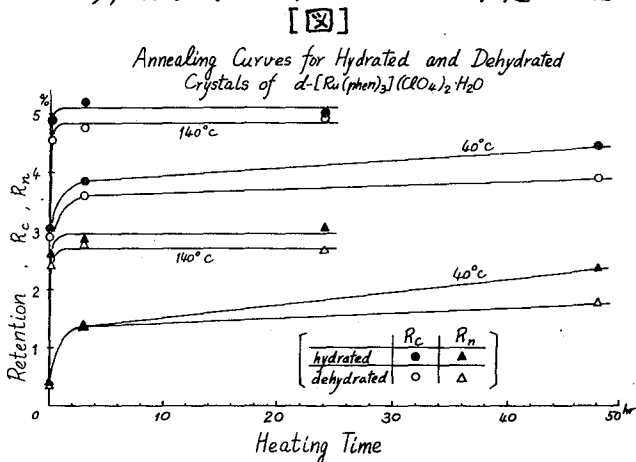
[表] に示すごとく、ニトロベンゼン溶液における錯体濃度の効果は本実験の濃度範囲（殆ど飽和からその約18倍希釈まで）では全くみとめられなかった。従って、この場合少なくとも溶質（錯体）については1分子に関する反応が主要であると考えられる。一方ニトロメタン溶液中でのリテンションはニトロベンゼン溶液とかなり異なることから、錯体と溶媒との相互作用がみとめられる。ここでは主に溶媒分子の芳香環の有無が関係しているようで、ニトロベンゼン溶液中でのリテンションの方が高いことから、芳香環はホットアトムの安定化に役立つと解釈される。

[表]

Retention for $d\text{-[Ru(phen)}_3\text{](ClO}_4\text{)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in Solution

Solvent	Mole Fraction	R_c	R_n	R_t
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	7.67×10^{-3}	1.4 %	0.15 %	1.5 %
"	3.95 "	1.3	0.14	1.4
"	1.35 "	1.4	0.14	1.5
"	0.43 "	1.4	0.15	1.5
CH_3NO_2	0.70 "	1.1	0.039	1.1

図相での結果は[図]に示したが、照射前の結晶水の加熱脱水の効果はあまり大きくない。これは問題の水分子が、分子量の大半を錯体1モルに対して1~2モルという小さな比率のためと考えられる。しかし、全般に、照射前の加熱脱水は、わずかながらリテンションを低下させる傾向がある。この効果は R_c , R_n に特に差別なく起っており立体的な選択性は殆どみとめられなかった。



照射後140°C加熱の場合、リテンションの飽和値に対する加熱時間ゼロの試料のリテンションのしめる割合は、 R_c については、水和塩、脱水塩ともに60%にはのぼるが、 R_n では水和塩15%、脱水塩12%とまわめて小さい。このことは、 R_c に関しては速い（加熱以前の）反応による生成の割合が高いことを示している。これはTRIGA II型炉での結果と類似の傾向である。

照射後140°C加熱によるリテンションの飽和値について、TRIGA II型炉（炉温照射）とJRR-2とを比べた場合、 R_c の飽和値は殆ど一致したが、 R_n については前者が後者の2倍に達した。この理由は明らかでない。

溶液、結晶に共通の傾向は、 R_t が小さくなるにつれて R_c/R_n が増大することである。このことは、1つの考え方として、 R_t が小さくなるにつれてその値は反跳エネルギーの小さな過程を主として反映するようになり、又そのような過程では R_c/R_n も大きくなるという考え方を可能とする。つまり、反跳による攪乱の度合と立体配置の保存の比率が逆の相関関係にあることを示している。

希土類金属キレート化合物における中心金属
のβ壊変にともなう化学的効果の研究

阪府放中研

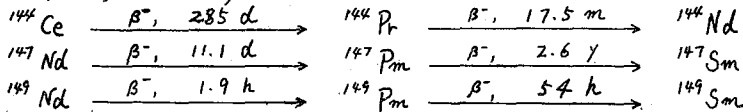
朝野武美

岡田 聰

谷口節男

劔 実夫

β壊変効果により化学結合の切断が起こることが知られているが、壊変モードの違いがどのように結合解裂に寄与するか良く解っていない。我々はこれ迄液相におけるβ壊変効果をしらべてきたが、反応液を-78℃のガラス状態にしても十分結合解裂が起こることが解った。固相では熱的反応がおこえられるので、長半減期の核種および比較的不安定な化合物についても実験が可能になる。そこで、この方法をもちいて液相では実験が困難なCeおよびNd DTPAキレート化合物について実験をおこない、壊変モードの結合解裂におよぼす影響をしらべた。もちいた核種は ^{144}Ce 、 ^{147}Nd および ^{149}Nd で、次のように壊変する。



実験

放射性金属は市販品(^{144}Ce)および中性子照射(^{147}Nd および ^{149}Nd)によって得た。放射性金属化合物を一担硝酸塩に変えた。そこへDTPA・2Na塩(ジエチレントリアミン五酢酸ニナトリウム)溶液を不足量に加え、過剰の遊離金属イオンをイオン交換樹脂で除き、完全なキレート化合物水溶液を得た。さらにあとで融解し易いようにエタノールを少量加え錯塩溶液 2×10^{-5} mole / 6ml. にした。また、溶液は全て pH. 6.5, 0.01 M 酢酸アンモニウム溶液とした。これをドライアイスエタノール浴(-78℃)につけ、ガラス状態にして反応を開始した。反応時間は約5半減期まで色々変えておこなった。所定時間後、遊離配位子をメキヤベンゲするために非放射性金属イオン溶液 4×10^{-6} mole / 4ml を加え、急速に融解し遊離した娘金属イオンを陽イオン交換樹脂で分離した。結合切断率は、放射能測定により反応中に壊変した原子数を求め、さらに遊離した娘金属イオン数を求め、熱的交換反応による補正をおこなって算出した。

結果および考察

^{147}Nd 系および ^{149}Nd 系では、壊変初期の切断率の大きさは液相においてこれ迄に我々が得た ^{149}Nd 系の値とほぼ等しい。しかしその値は反応時間とともに減少し約2半減期で一定値にあちつく。また ^{144}Ce 系の切断率は他系に比べて非常に少く、 ^{144}Ce EDTAの結晶について塩川等によって得られた値(18%)とほぼ等しい。実験結果の一部を Tab. 1 に示す。

一方、液相における ^{177}Yb および ^{177}Er CyDTAに関する研究において、Yb系は水素イオン攻撃による解裂過程と一分子的解裂過程の二過程を含み、Er系では一分子的解裂過程のみであるという推論をおこなった。さらにこれ等の系のガラス中における同様な実験をおこなったところ、Yb系ではNd系と同様な歪時変化をうけるが、Er系では歪時変化がみられなかった。

以上の事柄より、歪時変化について次のように考えることができる。β壊変過程の

Tab. 1. Percentage bond rupture of chelate compounds by β decay effects.

	pK	$\bar{E}_{\beta\max}$ (MeV)	c.e./decay	Bond rupture (%)	
				1 $t_{1/2}$	2 $t_{1/2}$
$^{144}\text{CeDTPA}$	20.5	0.29	0.09	21	
$^{147}\text{NdDTPA}$	21.60	0.70	0.50	65	58
$^{149}\text{NdDTPA}$	21.60	1.09	0.60	76	56

結果配位子と娘金属の遊離が起こる。その際、遊離距離の小さなものと比較的大きなものがあり前者は歪時変化を受けるが後者は歪時変化を受けない。また歪時変化を受けない解裂部分は液相における一分子的解裂過程による部分に相当し、歪時変化を受ける解裂部分の前駆体は液相における水素イオン攻撃を受けて解裂する前駆体に相当するものと推論される。なお ^{144}Ce 系の切断率が非常に小さい理由の一つとして、 ^{144}Ce の内部転換率(0.09 c.e./decay)が ^{147}Nd や ^{149}Nd より小さいことが考えられる。しかし、 ^{177}Yb の内部転換率が0.14 c.e./decayと小さいにもかかわらず、 $^{177}\text{YbCyDTA}$ に関して多くの切断が起っていることから、 β 壊変における内部転換率の化学的効果についてさらにしらべる必要がある。

Ce-TTAキレートにおける β 壊変による 娘核種の化学的挙動

横浜国大工 小川忠彦 ○池田勲夫

目的

希土類元素において、 β 壊変により生ずる娘核種が親核種と類似の化学的性質を示すことから、希土類元素のキレート錯体において、中心金属の β 壊変により、化学結合に種々の影響を与えることが予想される。この場合、水に可溶性のキレート錯体については、種々の報告があり、 β 壊変により数十%の結合切断をみているが、水に不溶性であるキレート錯体についてはあまり例をみない。そこでまず、水に不溶性であるCe-TTAキレートについて着目し、 ^{144}Ce の娘核種である ^{144}Pr の化学的挙動について検討してみた。

実験

Ce(III)-TTAは、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ とTTAを、大西らの方法により調合し、Ce-144でラベルし作成したもので、結晶中のセリウムが、理論値、17.5%にほぼ一致していることを確認したものを使用した。試料の ^{144}Ce -TTAは、アセトン-水混合溶液に溶解し、濃度は $3 \times 10^{-5}\text{M}$ とし、一定温度で一定時間放置しておき、pHは、酢酸-酢酸ナトリウムで調整した。そして、試料を一定量取り出し、ベンゼン同量にて、アセトン-水混合系を分配し、キレートをベンゼン相に抽出して、イオンとキレートを分離した。 ^{144}Ce - ^{144}Pr イオン収率は、水相、有機相の β 線を、端面型GM計数管にて測定することにより求めた。 ^{144}Ce イオンは、 ^{144}Pr イオンと放射平衡になった後に測定し、Prイオンは、崩壊曲線を化学的分離時まで補外し、 ^{144}Pr の半減期が17.5分であることを確認した上で、その収率を求めた。

結果および考察

これらの実験によれば、 ^{144}Pr イオンの明らかなる生成が認められ、その生成収率は、pH、アセトン-水溶液の混合比による影響が大きい。これによると、 ^{144}Pr イオン収率のpHによる影響は、アセトン-水1:1溶液中では、図1に示したように、pH 4.3付近で最大収率45%を示した。また、アセトン-水溶液の混合比変化による ^{144}Pr イオンの収率は、水55%付近で最大収率49%を示した。このことは、Ce-TTAキレートの結合中で、少なくとも49%は、 ^{144}Ce の β 崩壊によって切れていることを示している。また、 ^{144}Ce イオン収率については、pHが低くなるにしたがって、収率は高くなり、アセトン-水溶液の混合比変化による収率は、水の割合が増加するにしたがって高くなった。

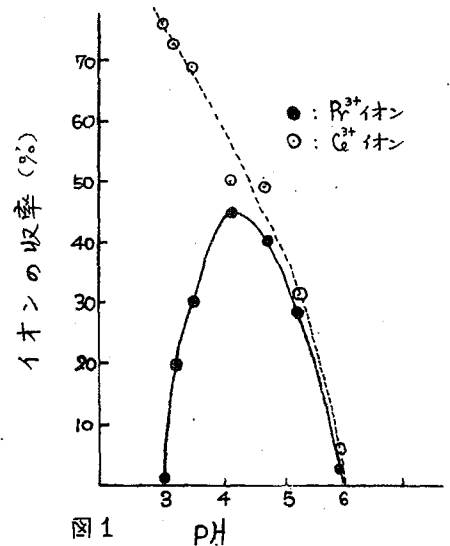


図1 pH

これは、Ce-TTAキレートが、PHが低くなると、分解を受けるためであり、水の量の増加にしたがって加水分解が起り、結合が切れるためだと考えられる。つぎに、Ce-TTAの結晶を、種々のPH溶液に溶解し、その直後、結合を切断した¹⁴⁴Prイオンの収率を求めた結果は、PHに依存性はなく、大体一定収率となり、約55%になった。このことは、Ce-TTAキレート内で結合切断した¹⁴⁴Prイオン収率の結晶中での値だと考えられる。このCe-TTAの結晶を、アセトン-水溶液に溶解し、それを時間の経過とともに取り出して、¹⁴⁴Prイオンの収率変化を求めると、最初55%であるが、時間とともに、そのPHでの平衡的な切断率に近づき、溶液中のそのPHに依存した切断率をみるようになった。これらを図2に示した。また、試料をアセトン溶液にし、アセトン溶液内で平衡にしたときの¹⁴⁴Prイオン収率と、アセトン-水溶液に試料を溶解し、溶液内で平衡にしたとき、¹⁴⁴Prイオン収率では、前者の方が、収率が大きくあり、¹⁴⁴Ceイオン収率では、後者の方が大になった。

1) 大西 吉田
: Japan Anal, 15(66)

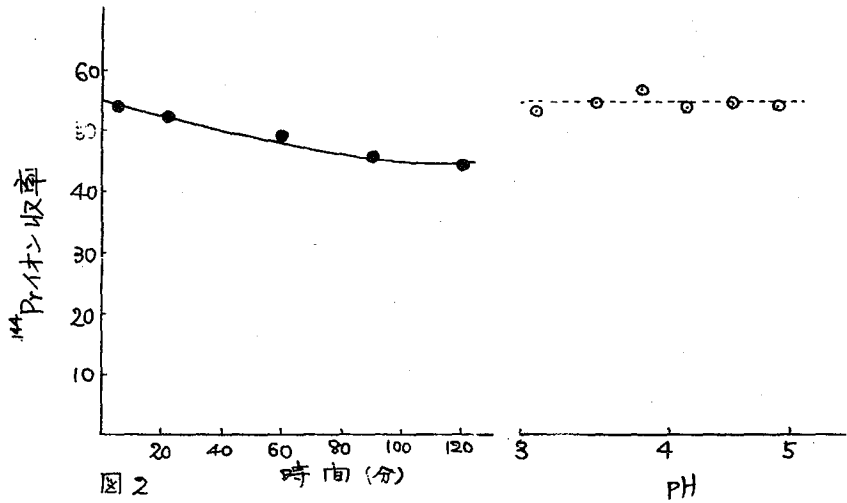


図2

無機アンチモン化合物に関する反跳化学

1014

静岡大学理学部放射化学研究施設

○神原富尚, 長谷川園彦, 中村俊夫, 太田秋生

1. 目的

無機アンチモン化合物に関する反跳化学の研究に関連して, アンチモンの原子価分布をしらべることが重要である。すなわち正確に3価と5価との放射性アンチモンを分離測定することが最も重要な基礎となる。この方法として一般にN.A. Bonnerらにより提唱される塩酸溶液からのイソプロピルエーテル抽出が用いられているが, 本法によると加水分解状態の5価アンチモン(塩化物錯体: $SbCl_6^- \rightarrow Sb(OH)_4Cl_2^-$ 等)の抽出分離収率が悪く凝固があるので, 新しい分離法として陰イオン交換樹脂を用いる方法を試みた(Krausの K_d vs. HCl concn. の関係から予想した)。その結果良好な結果を得た。また3価アンチモン化合物を中性子照射し, $^{124}Sb^V$ の生成量をしらべた。

2. 実験

分離実験法としてはバッチ法によると交換反応が無視できなかったため, カラム法について検討した。50~100メツシユのDowex-1 (Cl形) 1mlを褐色ガラス製のカラム(0.8φ×1.0cm)につめ, 1.0Mあるいは1.5M塩酸酸性でトレーサー量の放射性アンチモン($^{124}Sb^{III}$ または $^{124}Sb^V$)を通し, つづいて2倍量(20ml)の同濃度の塩酸で洗脱した。樹脂を通った $^{124}Sb^{III}$ あるいは $^{124}Sb^V$ の量を井戸型シンチレーション計数器で測定し, $^{124}Sb^{III}$ あるいは $^{124}Sb^V$ の樹脂柱への吸着量をしらべた。なお用いた Sb^V は各種塩酸濃度で加水分解平衡に達したものである。精製した3酸化アンチモンあるいはアンチモニクロライドを中性子照射して, 本法により $^{124}Sb^V$ および $^{124}Sb^{III}$ の分布をしらべた。

3. 結果

3.1 分離結果

1.0Mあるいは1.5M塩酸中でバッチ法による交換分離を行うと, $*Sb^V + R-Sb^{III} \rightleftharpoons *Sb^{III} + R-Sb^V$ のような交換反応が無視できないため(誘発交換量, 2~6%)主としてカラムについて検討した。樹脂(50~100メツシユ)を1ml, 2mlと用いた結果は大差ないので1mlを用いた。流速は0.67~4 ml/minにわたって変えてしらべた結果, 流速1 ml/minで $*Sb^{III}$ の吸着量が100%となり最も適当であった。得られた主な結果はTab. 1, Tab. 2およびTab. 3に示す通りである。

Tab. 1 HCl濃度の影響

HCl concn	流出 $*Sb^{III}$ (%)	流出 $*Sb^V$
1.0M HCl	1.0, 2.0, 0.0	≥100, 100, 100
1.5M HCl	0.2, 0.8	~100, 100, 100

計数管誤差(標準偏差) = ± 1.0%

Tab. 2 分離誘発交換反応

カラム	流出 $*Sb^V$ (%)
R- Sb^{III} - $*Sb^V$	1.01, 3, 105.3, 102.3
R- $*Sb^{III}$ + Sb^V	0.7, 2.0 2.7

Tab.1 からほとんど完全に定量的に $*Sb^{III}$ と $*Sb^{IV}$ とをカラム法で分離できる。Tab.2 から樹脂中の Sb^{III} と流出液中の $*Sb^{IV}$ の間には操作中の交換反応が無視できることがわかる。

Tab.3 各HCl濃度における $*Sb^{IV}$ (加水分解平衡) の流出量 (%)

HCl concn.	3M	6M	7M	8M	9M
$*Sb^{IV}$	≥100	88.5	82.1	45.7	17.9
		101.6	90.5	80.7	44.4
		100	90.0	81.4	46.0

Tab.3 は $*Sb^{IV}$ (加水分解平衡にある) の流出量と塩酸濃度との関係を参考にしてある。これに対し $*Sb^{IV}$ を 4M ~ 9M 塩酸に調製したものを水でうすめて (加水分解平衡に達してないもの) をすぐ用いると相当量樹脂柱に

吸着されることがわかった。

精製3酸化アンチモンおよびアンチモニクロライドをそれぞれ水中で放射線照射したもののについて、上記イオン交換法により反跳 $*Sb^{IV}$ の検出を試みた。その結果数% (3~8%) の $*Sb^{IV}$ を検出でき、3価アンチモン化合物について (n, γ) 反応のさい conversion 効果による $*Sb^{IV}$ の生成を確認できたと信ずるが、時として約1%位の $*Sb^{IV}$ の生成を認められたのは原子炉の照射条件をさらに厳密に検討して考察する必要があると考えている。

フタロシアニン錯塩の反跳化学 — いろいろの 原子核過程により生じる反跳原子の化学的行動

原研 吉原賢二 ○楊 末雄

1. 目的

前報⁽¹⁾においてフタロシアニン亜鉛のホットアトム効果を研究したが、^{69m}Zn と ⁶⁵Zn の初期リテンションのいちじるしい相違が観察された。このいわゆる同位体効果についての解釈は、Apers と Capron⁽²⁾ がやったように反跳エネルギーの差によつて理解するか、あるいは ^{80m}Br と ⁸⁰Br の同位体効果と同様に Auger 効果による電荷分布の差によつて理解するか問題のあるところであつた。

この問題を解決するためには(1)反跳原子の運動エネルギーを変化するか、(2)反跳原子の電荷を変化するようないくつかの原子核過程をとり上げて、それらによるホットアトム効果を相互に比較し、最新の核データの基礎の上に運動エネルギーと電荷の効果の寄与を考察する必要がある。しかしこれらのことは従来の研究では十分におこなわれていなかつた。

本研究ではフタロシアニン系錯塩において亜鉛反跳原子をいろいろな原子核過程によつて作り出し、最新の核データの基礎に立つて同位体効果、あるいはことなる核反応の影響について解明しようとした。また亜鉛だけでなく、ニッケル、コバルト、銅などのフタロシアニン錯塩の場合にもこのような解析をおこなうことを目的とした。

2. 実験

フタロシアニン亜鉛およびフタロシアニンコバルトは亜鉛およびコバルト金属をフタロニトリルと約 280℃ に加熱して合成した。フタロシアニンニッケルは塩化ニッケル、無水フタル酸、尿素からモリブデン酸アンモンを触媒として合成した。また ⁵⁷Ni 標識フタロシアニンニッケルはフタロシアニンリチウムのエチルアルコール溶液中で ⁵⁷Ni(III) との交換反応によつて合成した。α 型、β 型の区別は X 線回折法によつて同定された。

中性子照射は JRR-2 の気送管で 10 秒間、ドライアイス温度でおこなつた。γ 線照射は原研 LINAC の 20 MeV 電子線を白金コンバータにあて、Bremsstrahlung を発生させ、これをターゲットにあてておこなつたものである。照射温度はドライアイス温度であつた。(n, 2n) 反応の試料は東北大学の中性子発生装置をもちいて照射した。

ターゲット処理の化学操作は従来用いてきたものと同様である。すなわち照射した試料を冷い濃硫酸中に溶かし、溶液を氷と水の混合物中に注ぎ、ふたたび金属フタロシアニンの沈殿を作り、母液と沈殿を分別し、おのおのの放射能を測定した。

放射能測定は TMC 256 チャネル γ 線スペクトロメータによつておこなつた。

3. 結果

フタロシアニン亜鉛についての実験結果を Table 1 に示す。表に示すとおり、傾向としては反跳エネルギーが低いほどリテンションが大きく、反跳エネルギーが高くなるほどリテンションが小さくなる。しかし反跳エネルギーの非常に高いところでは

Table 1. Initial retentions of zinc recoil atoms produced by various nuclear processes in zinc phthalocyanine

Nuclear process	Recoil energy (average)	Retention	
		α	β
$^{69m}\text{Zn} \xrightarrow{\text{IT}} ^{69g}\text{Zn}$	1.5 eV	> 99.5 %	(~100%)*
$^{68}\text{Zn} (n, r) ^{69m}\text{Zn}$	190 eV	17.7±0.6	26.0±1.2
$^{68}\text{Zn} (n, r) ^{69g}\text{Zn}$	255 eV	17.5±0.9	24.5±0.7
$^{64}\text{Zn} (n, r) ^{65}\text{Zn}$	480 eV	11.9±1.0	14.3±0.7
$^{64}\text{Zn} (r, n) ^{63}\text{Zn}$	74 keV	9.5±0.2	11.8±0.5
$^{70}\text{Zn} (r, n) ^{69m}\text{Zn}$	75 keV	9.0±0.6	12.6±1.4
$^{64}\text{Zn} (n, 2n) ^{63}\text{Zn}$	> 200 keV	9.2±0.9	12.1±1.2

* estimated

テンションは flat になるように見える。表の中で $^{69m}\text{Zn} \xrightarrow{\text{IT}} ^{69g}\text{Zn}$ の過程での内部転換電子の放出による結合切断は非常に少ないことがわかる。また $^{64}\text{Zn} (n, r) ^{65}\text{Zn}$ 反応について ^{65}Zn の励起状態から基底状態に落ちる過程で低エネルギー γ 線が放出され、このさい内部転換電子の発生、Auger 効果にもとづく結合切断がいくらかはあり得る。しかしこの割合を計算しても 15% をこえず、表中の全体としての傾向を乱すものではないことがわかる。

この結果は Apers と Capron の同

位体効果の説明を支持するものである。しかしながらこの結果はただかれらの説明を支持したにとどまらず、反跳エネルギーの増加によるリテンションの増加が次第にゆるやかになつてくるという重要な事実を示す。これは別に述べる (r, r) 反応による反跳原子の行動とも関連のある事柄であるように思われる。

亜鉛のほかニッケルの場合についても同様な研究をおこなつた。(r, n) 反応の場合のリテンションは (n, r) 反応の場合よりも小さくなり、亜鉛と同様な傾向を示す。たコバルトの場合についてもいくつかの原子核の過程の比較をおこなつた。

文 献

- (1) K. Yoshihara and M. H. Yang, Proc. 4th International Symposium on Hot Atom Chemistry, Kyoto, 1967.
- (2) D. J. Apers and P. C. Capron, "Chemical Effects of Nuclear Transformations, Vol. 1, p.429, IAEA (1961)

カドミウムおよびインジウム・フタロシアニン錯塩の反跳化学
“ daughter-tracing technique ” の適用について

1016

原研 ○工藤博司 吉原賢二

1. 目 的

従来、金属フタロシアニン化合物の反跳化学的研究は数多く行なわれているが、カドミウム・フタロシアニンについては全く研究されていなかつた。これは、カドミウム・フタロシアニンは殆んどすべての有機溶媒に不溶性であり、また硫酸で処理する過程で容易に脱金属が起るため、反跳原子の化学分離が難しいためであつた。しかし、カドミウム・フタロシアニンは中心金属と配位子の結合がイオン性であり、これまで数多く研究されている共有結合性の金属フタロシアニン化合物の結果と比較することは非常に興味深い問題である。

そこで、この化学分離の難点の解消を試み、“ daughter-tracing technique ”なる新方法を開発し、この方法を適用してカドミウム・フタロシアニンの (n, γ) 反応による反跳効果の検討を行なつた。この方法の特徴は、 ^{115}Cd (4.3 d) - $^{115\text{m}}\text{In}$ (4.5 h) の decay chain を利用し、化学分離の比較的容易な $^{115\text{m}}\text{In}$ の挙動を追跡することによつて、 ^{115}Cd の挙動を観察しようとするところにある。

2. 実 験

カドミウム・フタロシアニンの中性子照射は、JRR-2の気送管(熱中性子束; $6 \times 10^{13} \text{n/cm}^2 \cdot \text{sec}$)を用い、ドライアイス温度で1分間照射した。照射した試料は、 ^{115}Cd - $^{115\text{m}}\text{In}$ の放射平衡を待つて約2.5時間ドライアイス中に保存した後、よく冷やした硫酸に溶解した。次いでその溶液を氷水に注ぎ、フタロシアニン錯塩を再沈殿させ、ろ過した。この操作でカドミウム錯塩は全て脱金属されてしまうが、インジウム錯塩は影響されず、インジウムイオンとインジウム・フタロシアニンの分離は可能である。沈殿とろ液のそれぞれの $^{115\text{m}}\text{In}$ の γ -放射能をTMCマルチチャンネル γ 線スペクトロメーター(NaI(Tl)フラット型クリスタル装着)によつて測定した。

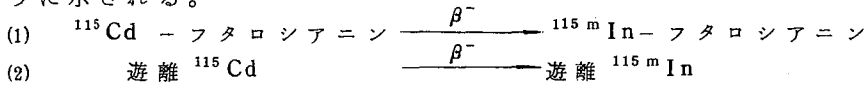
3. “ daughter-tracing technique ” の検討

“ daughter-tracing technique ”の妥当性をしらべるため、先ず ^{115}Cd の β^- 壊変によつて生じる $^{115\text{m}}\text{In}$ の化学的挙動を検討した。

^{115}Cd -フタロシアニンを合成し、ドライアイス中に約2.5時間放置した後、 β^- 壊変による $^{115\text{m}}\text{In}$ -フタロシアニンの結合切断の割合をしらべたところ、ほとんど結合切断の起らないことを確認した(結合非切断の平均値として $100.7 \pm 2.6\%$)。この結果は、 β^- 壊変の反跳エネルギー、 γ 線の内部転換の割合($< 2.5\%$)、および $^{115\text{m}}\text{In}$ (III)の熱力学的安定性からも期待されたものである。

この事実にもとずけば、 (n, γ) 反跳過程による ^{115}Cd の挙動と $^{115\text{m}}\text{In}$ の挙動の間には次のような関係が与えられる。反跳過程後にも錯塩の形で存在する ^{115}Cd の β^- 壊変によつては $^{115\text{m}}\text{In}$ -フタロシアニンが形成され、反跳過程によつて錯塩から遊離した ^{115}Cd は遊離した $^{115\text{m}}\text{In}$ に変化する。この際、遊離した ^{115}Cd の β^- 壊変によつて

^{115m}In -フタロシアニンが再生されることは實際上考えられない。以上の関係は次のように示される。



(固相中)

この関係は $^{115}\text{Cd} - ^{115m}\text{In}$ の decay chain で娘の化学的挙動を追跡すれば、親の化学的挙動が知られることを意味する。すなわち “daughter-tracing technique” の適用が可能であることがわかる。この方法を適用した実験例は Table 1 に示す通りで、十分な再現性が得られている。

4. 直接法との比較

直接カドミウムの放射能を測定することによっても、カドミウム・フタロシアニンの反跳効果の検討を試みた。照射試料をジメチルスルフォオキサイド (DMSO) に溶解し、この溶液を水で希釈し、再沈殿させることによつて分離する方法であるが、溶解度が小さく、温度を低く保つことが困難であることなどのため、再現性の悪い結果しか得られなかつた (Table 1)。しかし、この方法によつてカドミウム・フタロシアニンの (n, r) 反応による ^{115}Cd の濃縮係数 (約 15) を算出することができた。

この実験で得られた結果からつぎのことが結論される。“daughter-tracing technique” を適用すれば化学操作の時間も短かく、直接法よりはるかによい再現性が得られる。カドミウム・フタロシアニンの反跳効果について詳細に研究するためには、この方法が最も有効である。

Table 1

Initial retentions and annealing effects of neutron irradiated cadmium phthalocyanine. The values listed are average and the number of determinations is indicated in a parenthesis.

Initial retentions (%)		Retention after annealing at 20°C for 4 hours (%)
“ Daughter-tracing technique ”	DMSO method	
38.5 ± 0.6 (20)	41.9 - 82.5 *(6)	51.3 ± 1.8**

* The data are scattering in this region.

** Obtained in the “ daughter-tracing technique ” .

(東大教養) 松浦二郎・小林清科

固相及び溶液相における ^{32}P ホットアトムの化学的挙動を比較するため今回は Gram 塩を標的としたときの ^{32}P 化学種の分析を行い、最終生成物からホットアトム化学反応機構を検討した。

Gram 塩(ナトリウム塩)を原子炉照射後、水に溶解、陰イオン交換樹脂を用いて Gram dianion を分離し、分離した各分画を比色(非放射性リン酸イオン)定量し、同時 ^{32}P の放射能計測を行った。

固相及び溶液相の標的につき生成物の分析例を表1に示す。表1の結果で、溶液標的では、 ^{32}P 化学種はすべて一リン酸イオン(モノマー)として存するので、固相における ^{32}P 化学種の分布も、リテンション化学種も含めて、リン酸モノマーを先駆体として分布が生じたといえる。固相における ^{32}P 種の分布は複雑であるが、クロマトグラムの各分画の比放射能の相対値($^{32}\text{P}\% / ^{31}\text{P}\%$ で示さる)は大きな差がない。三リン酸イオン種の ^{32}P ラベル効率が高倍になっていることは、熱縮合などで三リン酸イオンの形成が容易であることと関連し、ホットアトム化学上興味がある。再結合により標的化合物と同一化学形の化合物を生ずる傾向は固相無水物、凍結溶液系においても観察される。同時に反跳 ^{32}P 種もモノマーとして捕捉する水分の役割も重要であることと示す。アルカリ加水分解を行なうと三リン酸イオンは、1:1の比で一リン酸イオンと二リン酸イオンを生ずる。ポリリン酸も最終生成物としては一リン酸イオンと二リン酸イオンとを生ずる。表2に示す実験の結果の一例では、三リン酸の一部が残存した段階で分析されたものである。表2の非放射性リン酸の生成物で、三リン酸イオンがアルカリ分解で蓄積されていること及び二リン酸イオンが一リン酸イオンと同じくらい生成している。従ってアルカリ溶液によって、ポリリン酸イオン(鎖長20以上が90%)は三リン酸イオンと一リン酸イオンがほぼ等モル比の割合で分解の結果生じ、さらに三リン酸イオンが二リン酸と一リン酸各1モルずつに分解するため最終生成物として二リン酸イオンと一リン酸イオンが同じくらいの収率で得られたものと解釈される。長鎖リン酸イオンが末端から一個ずつ分離して分解するとすれば、もつと一リン酸イオンの収率が大きくなるべきではない。このようなアルカリ分解機構にもとずいて ^{32}P 放射性リン酸イオン種の生成収率を検討すると、一見 ^{32}P ラベルされた長鎖リン酸イオン種が、P-O-P結合の特定位置に存するようには思えぬが、加水分解の最終生成物の収率だけで ^{32}P の長鎖中の順位を定めることは困難である。

炉内放射線あるいは ^{60}Co と線源によってもガラス状ポリリン酸塩は容易に着色し、幅広い光吸収帯を生ずる。また一リン酸、二リン酸イオンの含量が、放射線照射後増加することから観察された。ホットアトム効果に及ぼす炉内イオン化放射線の影響を考慮するために、ポリリン酸塩ガラスの着色の変化、分解生成物の収量の測定を行った。これらの定量的評価は現在実験中である。縮合リン酸塩を標的とするホットアトム

化学が、縮合リン酸塩の特性によつて興味ある知見を与える実例として報告する。

表1 種々の条件下でGraham塩の中性子照射 (%組成)

	I	II	III	IV	V+VI	I*	II*	III*	IV*	V*+VI*
無水常温(照射)	3.79	8.25	2.04	7.57	78.34	17.74	14.19	6.97	7.24	51.87
“ 低温	3.77	5.75	1.64	7.60	81.23	22.97	10.47	8.53	9.37	48.66
溶液凍結	3.48	5.61	1.78	6.68	82.46	68.03	10.12	5.00	5.01	11.84
“ 常温	2.45	4.97	1.34	6.99	84.25	99.30	<0.7%	—	—	—

* 32Pの化学種

I (一リン酸), II (二リン酸), III (三リン酸), IV (四リン酸)
 V, VI (完全には分離できぬポリリン酸の混合物)

表2 アルカリ加水分解 (%組成)

	I	II	III	IV	V	VI	I*	II*	III*	IV*	V*	VI*
前	3.79	8.25	2.04	7.57	12.73	65.61	17.74	14.19	6.97	7.24	14.91	36.95
後	34.92	52.18	12.39	0.51	0	0	39.70	48.90	9.82	0.71	0.85	0
差Δ	31.13	43.93	10.35	-7.06	-12.73	-65.61	21.96	34.71	2.85	-6.53	-14.06	-36.95
補正**	+3.45 34.58	+6.90 50.83					+1.90 23.86	+0.95 35.66				
	$\frac{4 I^*}{4 I} = \frac{23.86}{34.58} = 0.692$	$\frac{4 II^*}{4 II} = \frac{35.66}{50.83} = 0.702$										

* 32Pの化学種 % , I, II, ... などは表1と同じ。
 ** 未加水IIの補正
 分解

無機リン酸塩反跳生成物のクロマトグラフ 分離における“キャリア-効果”

2018

九大理 ○ 氏本爾次郎, 中村照正, 浅田宏之
高島良正, 大橋 茂, 与座範政

従来無機リン酸塩のホットアトム化学に関する研究は数多く報告されている。しかしそれらを相互に比較検討するときは、研究者によって各種放射性リン酸塩の生成率にかなりの相違が見受けられる。その原因として (1)原子炉のちがいに代表される照射条件の相違, (2)照射試料の溶解条件などを含む分析方法の相違が考えられる。

イオン交換および分子ふるいクロマトグラフ法による無機リン酸塩反跳生成物の分離について検討したところ、適量のキャリアの添加が分析結果に著しい影響を与えることが明らかとなった。そこでターゲットの化学種を除いて極低濃度で存在する無機リン酸塩の分析方法における問題点を、従来の結果の不一致に深く関係していると思われる。この報告において“キャリア-効果”とは、照射試料水溶液に各種リン酸塩をmg単位で添加したときクロマトグラム的に著しい変化を示す現象をいい、特にリン酸塩キャリアを加えないときを“キャリア-フリー”という表現を用いる。

(実験)

照射試料; KH_2PO_4 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (市販品特級試薬)

原子炉照射; KUR (1MW) Pu-3 10分, TRIGA (100KW) 回転試料台 60分ドライアイス照射

試料溶液; (a)イオン交換分離—照射試料 (1mg P/ml) の水溶液および $\overset{\text{P}}{\text{O}}-\overset{\text{P}}{\text{O}}-\overset{\text{P}}{\text{O}}$, $\overset{\text{P}}{\text{O}}-\overset{\text{P}}{\text{O}}$, $\bar{n}=3$ の縮合リン酸塩混合物各 1mg/ml を添加した水溶液 (b)分子ふるいクロマトグラフ分離—照射試料 (3mg P/ml) の水溶液および $\bar{n}=3$ の縮合リン酸塩混合物 1mg P/ml を添加した溶液

分離法; (a)イオン交換法—(樹脂) Dowex 1×8, 100~200 mesh, AcO型 12ml, (溶離液) 酢酸アンモニウム溶液による gradient elution, mixing bottle (各 300ml 4個直列連結) 0.25M 0.30M 0.30M 0.90M, reservoir 1.50M, 190 フラクション以降は 3M 酢酸アンモニウムと 1.5M 酢酸を含む溶液で溶離, (流速) 0.5~0.8 ml/min. 5ml/フラクション (b)分子ふるい法—(充填物質) Sephadex G-25 150 ml, (溶離液) 0.1M NaCl, (流速) 0.3~0.4 ml/min. 1.1 ml/フラクション。

放射能測定; 各フラクションより一定量ずつとり、試料皿中で乾燥後低バックグラウンド放射能自動測定装置で測定。

(結果と議論)

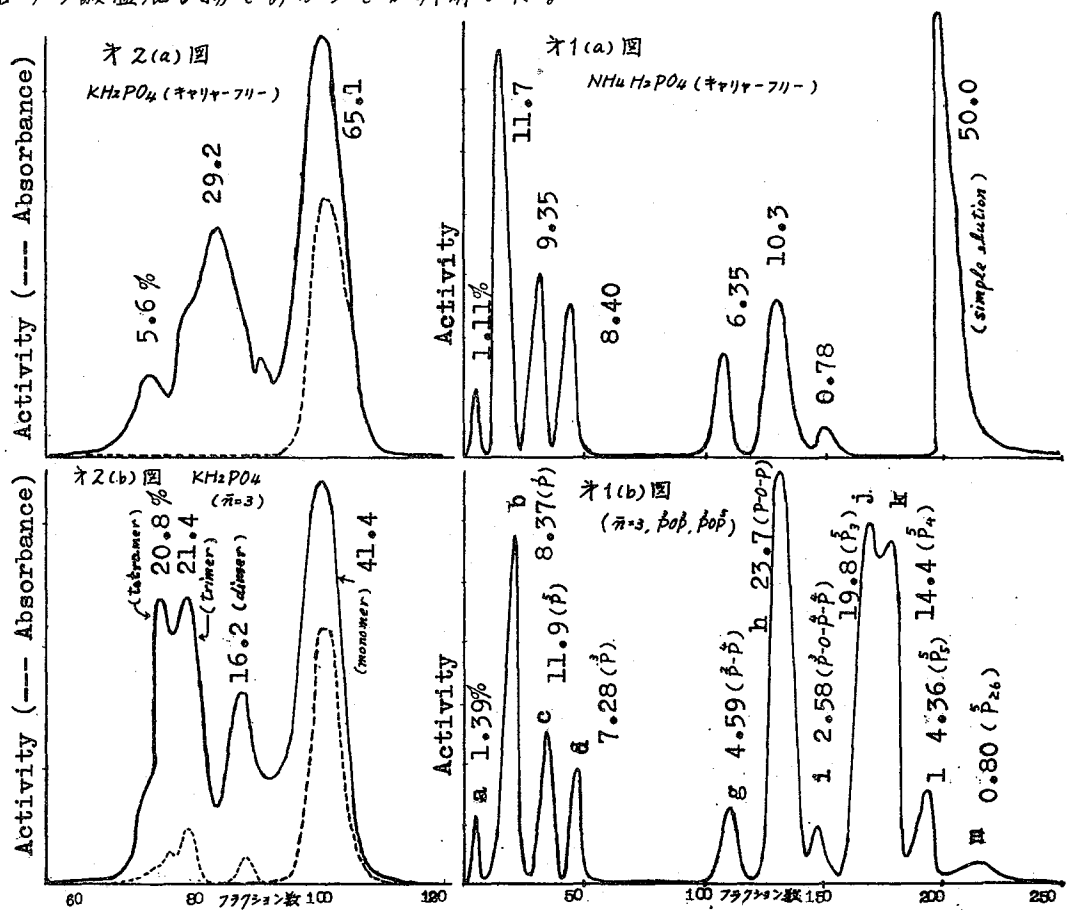
キャリアの有無による分離結果の相違をオ1, 2図に示す。ピークの同定は非放射性リン酸塩を用いた予備実験を基として行われている。オ1図において P-O-P と同定されているピーク(丸)は, $\overset{\text{P}}{\text{O}}-\overset{\text{P}}{\text{O}}-\overset{\text{P}}{\text{O}}$, $\overset{\text{P}}{\text{O}}-\overset{\text{P}}{\text{O}}$ の3種が重なっているためにこのように表示した。

オ1(a)図において simple elution で溶出する部分 (190 フラクション以降) を塩酸で加水分解すると、その成分の約9割が $\overset{\text{P}}{\text{O}}$ であった。オ2(a)図で示されるように dimer 以上の縮合リン酸塩が存在する。これらの事実を参考にして $\bar{n}=3$ の縮合リン酸塩混合物をキャリアとして添加した結果、オ1(b)図のごとく多くの新しいピークが現れ

れ, simple elutionで溶出する部分ほとんど消滅した。この現象は前述の照射試料についてすべて共通しており, Cl^- 型陰イオン交換樹脂を用いてNaCl溶液で gradient elutionを行っても全く同じ結果が得られた。また図2(b)図で明らかのように非放射リン酸塩相互のグループごとの分画(monomer, dimerなど)と全く同様の結果が得られ, イオン交換分離より求めた反跳化学種の生成率を基にして計算したグループごとの生成率と良好一致が見られる。

イオン交換分離においては, 1) (a), (b), (c), (d), (g), (i) などについてはほとんどキャリア効果は認められない。2) (h) はキャリアを加えることによって増大する。3) キャリアを添加すると (j), (k), (l), (m) などのピークが新しく現われる。4) $\bar{P}-O-\bar{P}$, $\bar{P}-O-\bar{P}-\bar{P}$, $\bar{P}-\bar{P}-\bar{P}$, $\bar{n}=70$ の縮合リン酸塩混合物のそれぞれを単独にキャリアとして添加したときには, 非常に不自然な溶解曲線がえられる。

以上のことより無機リン酸塩反跳生成物のカラムフォーマットグラフ分離においては, 適当なキャリアを添加することは多くの場合重要な条件であり, 従来ペーパーフォーマットグラフ法などの分離法ではポリリン酸として一括されていた部分は鎖長2~6の縮合リン酸塩混合物であることが判明した。



無機リン酸塩のホットアトム化学 (オキ報)

2019

- 各種オルトリン酸塩 -

九大理

○中村 照正
与座 範政

氏本 菊次郎
大橋 茂

[目的]

中性子照射により無機リン酸塩から生成する放射性リン酸塩をイオン交換法により分離する場合、リン酸イオンのキャリアー効果があることが研究者らの研究室で確認された。(キャリアー効果については本討論会で別に発表する。)

従って今回は照射試料を必要なリン酸塩キャリアーを含む水溶液に溶解した後、イオン交換分離によりオルトリン酸塩から生成する種々の放射性リン酸塩の分布を求め、従来の結果の再検討を試みた。

[実験]

(1) 照射実験

- 試料 表記のオルトリン酸塩 10種
- 照射条件 KUR P_n-3 (1MW) $\phi = 5 \times 10^{12} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{sec.}$
ドライアイス温度 10分間照射, 照射後ドライアイス温度で保存
- 試料溶解 キャリヤーとして $\overset{32}{\text{P}}\text{-O-}\overset{32}{\text{P}}$ 1mgP/ml, ホリリン酸塩($\bar{n}=3$)
2 mgP/ml を含む水溶液に溶解, 試料濃度 1 mgP/ml

(2) イオン交換分離

- 樹脂 Dowex 1x8 100~200 mesh 酢酸型 12 ml
- 溶離剤 酢酸アンモニウム
- 溶離 gradient elution, mixing bottle (各 300 ml, 4個直列)
0.25 M, 0.30 M, 0.30 M, 0.90 M reservoir 1.50 M
- 流速 0.5 ml/min
- 17ラグション容積 5 ml

(3) 放射能測定

各7ラグションから2 mlを試料皿に取り, 乾燥後低バックグラウンド放射能測定装置で放射能を測定

[結果, 考察]

種々のオルトリン酸塩を中性子照射したとき生成する放射性リン酸塩の分布を表に示す。A~Oはイオン交換分離における溶離曲線について溶出順序に従って各々の放射性リン酸塩に与えた符号である。この中でAは $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ において特に明白なピークとして存在するが化学種の決定はまだなされていない。Eは $\overset{32}{\text{P}}$ と $\overset{32}{\text{P}}\text{-}\overset{32}{\text{P}}$ または $\overset{32}{\text{P}}\text{-}\overset{32}{\text{P}}$ の間に生ずる tailing の部分である。Hは本実験で採用した溶離系では分離できない種のリン酸塩 $\overset{32}{\text{P}}\text{-O-}\overset{32}{\text{P}}$, $\overset{32}{\text{P}}\text{-O-}\overset{32}{\text{P}}$ および $\overset{32}{\text{P}}\text{-O-}\overset{32}{\text{P}}$ の含量を表わす。Nはもはやピークと判定できないホリリン酸塩であり, Oは3M酢酸アンモニウム-1.5酢酸 混合溶液によって追い出された残留放射性リン酸塩を意味する。

NおよびOの値が小さいことから鍍長が6より大きいホリリン酸塩の生成は無視

17さしつかえなしといえる。

放射性リン酸塩	照射試料									
	KH_2PO_4	K_2HPO_4	K_3PO_4	$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Na_2HPO_4	$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	$(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
A	0.025	0.21			0.88	0.33	2.01	1.10	4.44	9.70
B $\frac{1}{\text{P}}$	6.11	4.62	4.12	4.92	5.84	5.60	29.1	5.11	20.1	18.3
C $\frac{5}{\text{P}}$	18.3	17.1	24.9	32.1	13.6	54.7	21.2	11.6	17.9	19.3
D $\frac{3}{\text{P}}$	3.93	9.98	11.5	12.6	7.98	13.7	31.6	12.2	18.7	19.6
E	2.14	2.93	2.11	2.62	3.04	2.54	0.11	2.34	3.91	3.52
F $\frac{4}{\text{P-P}}$										1.23
G $\frac{2}{\text{P-P}}$	0.71	2.45	9.86	1.83	4.24	1.90	2.75	4.87	7.71	6.97
H P-O-P	18.3	37.4	30.1	26.7	36.6	17.6	11.6	18.9	16.5	17.8
I $\frac{3}{\text{P-O-P-P}}$				0.15		0.32		1.75	1.35	0.73
J P_3	22.3	22.0	14.5	17.6	26.5	0.84	0.38	21.9	8.21	1.74
K P_4	18.9							10.2		
L P_5	5.90							3.12		
M P_6	1.42							0.59		
N	0.57	1.13	0.92	0.64	0.06	1.44		0.44	0.84	0.45
O	1.37	2.16	2.04	0.84	1.32	1.02	1.02	5.83	0.29	0.62

表からまず明らかになることは、鏡長6までのホリリン酸塩の生成が KH_2PO_4 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ において認められるが、M/P-比 (M: K^+ , Na^+ , NH_4^+) の増加とともに長鏡長のリン酸塩から順次生成が認められなくなり、同時にこれらの生成量も減少する。また KH_2PO_4 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ の結果と比較して $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ではテトラ以上のホリリン酸塩の生成が不明確であること、亦すなわち Na_2HPO_4 と $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ との比較から結晶水が存在するとホリリン酸塩の生成が抑えられることがわかる。

以上の事実をリン酸塩の熱縮合反応と対比して考えると非常に興味深い。すなわち反応リン原子が固体試料中で割合大きい加熱された領域 (hot zone) を形成する。

よってその領域内で熱縮合反応が本より反応リン原子の一部はホリリン酸塩を形成する。長鏡長のホリリン酸塩が生成することから hot zone の大きさはかなり大きいと考えられる。また結晶水は希釈効果とともに熱縮合反応に関して P-O-P 結合切断の作用をもちうることから試料中の結晶水の有無による分布の相違は当然であろう。

リン-イオウ系化合物のホットアトム化学

2020

九大理 〇浅田宏之 氏本菊次郎 高島良正
大橋 茂 梅本春次

リン-イオウ系化合物である一連の硫化リンやテオリン酸塩は、原子炉で中性子を照射した際、高速中性子で $^{31}\text{P}(n, \gamma)^{32}\text{P}$ と熱中性子で $^{32}\text{S}(n, p)^{32}\text{P}$ の核反応によって放射性リンを生ずる。この時の反跳エネルギーの違いがホットアトム反応に如何なる影響を及ぼすかという問題は興味深いものがある。我々は、この点についてこれまでその結果を発表してきたが、今回はCd板で熱中性子を遮蔽したものとそうでないものの平均酸化数を求めてそれらと比較した。又、オルトリン酸の酸素原子の一つをイオウで置換したモノチオリン酸は、反跳生成物の分布が前者と非常に異なっている。このイオウ原子が分子内に入ったことによる効果を反跳生成物をイオン交換クロマトグラフィーで分離して比較検討した。

実験

試料: P_4S_3 , P_4S_5 , P_4S_7 , P_4S_{10} , $\text{Na}_3\text{PO}_3\text{S}$, $\text{Na}_3\text{PO}_3\text{S}\cdot 12\text{H}_2\text{O}$, Na_3PO_4 , $\text{Na}_3\text{PO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 及び reference として KH_2PO_4 , K_2SO_4 を選り、照射する前に十分精製したものをを用いた。**照射:** これらの試料をポリエチレンカプセルに入れ、KUR Pn-3 (1 MW), JRR-2 (10 MW) によりドライアイス温度にて、それぞれ20分、1分間照射した。又、Cd板で二重に包み、同一条件で照射し $^{32}\text{S}(n, p)^{32}\text{P}$ 反応を起させるようにした。**加水分解:** これらの照射試料を溶解し、その一部をとり、 α , β , γ 溶液を加え4M HCl 溶液で2時間加熱し加水分解する。**分離:** 加水分解した試料と照射試料溶液は、適当なキャリヤーを加えて、陰イオン交換体で gradient elution 法によってそれぞれの化学種に分離した。溶離液には、酢酸アンモニア溶液を用いた。各フラクションから一定量を試料皿にとり、乾燥後放射能を測定し、放射能分布を求めた。

結果と議論

1) 平均酸化数: a) カドミウム板で熱中性子を遮蔽した試料では、そうでない試料に比べて平均酸化数が高い。しかしイオウを含まない KH_2PO_4 , Na_3PO_4 , $\text{Na}_3\text{PO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ などでも同様な結果となっており、核反応の相違の影響ではなく、カドミウム板の放射化によって生じた中性線によるアニーリング効果が現われたものと考えられる。b) 試料が結晶水をもつ場合、反跳化学種の酸化状態は無水物より低くなる傾向がある。c) 4種の硫化リンの水相に抽出された放射性リン酸塩の平均酸化数は、 $\text{P}_4\text{S}_3 > \text{P}_4\text{S}_5 < \text{P}_4\text{S}_7 < \text{P}_4\text{S}_{10}$ となり、分子内のイオウの含有量が多くなるにつれて増加する。 P_4S_3 については、水相抽出される P が約5割であるところから、照射試料の酸化状態そのものを表わしているとはいえない。

2) モノチオリン酸ナトリウムとオルトリン酸ナトリウム: a) モノチオリン酸ナトリウムのイオン交換分離を行うとき、試料溶液にキャリヤーとして $n=3$ の縮合リン酸塩混合物、 β - P , P_4S_3 と $\text{P}_4\text{O}_6\text{S}_4$ のアルカリ加水分解生成物を添加すると、3つのピークで生成率が非常に増加し、さらに3つのピークが新しく出現した。このうち

縮合リン酸塩混合物, β - α - β に起因するものは2つである。さらに, simple elution で溶出する量は, キャリヤーを添加すると著しく減少することなどから, リン-イオウ系化合物の反跳生成物をイオン交換クロマトグラフ法により分離するときにも, いわゆる"キャリヤー"効果があると思われる。②モノチオリン酸ナトリウムとオルトリン酸ナトリウムの反跳生成物のイオン交換溶離曲線を比較すると, 両者に共通して見受けられるピークは5つ(β , β , β , β - α - β , トリ+テトラポリリン酸)であり, そのうちの2つは純粋ではなく, 他の化学種も混ざっていると考えられる。しかるに, モノチオリン酸ナトリウムでは, この他に7つ以上の個々のピークが存在する。これらの化学種の同定はまだ不十分ではあるが, イオウを含んだ放射性リン酸塩が生成していると思われる。以上のことについて検討した結果を報告する。

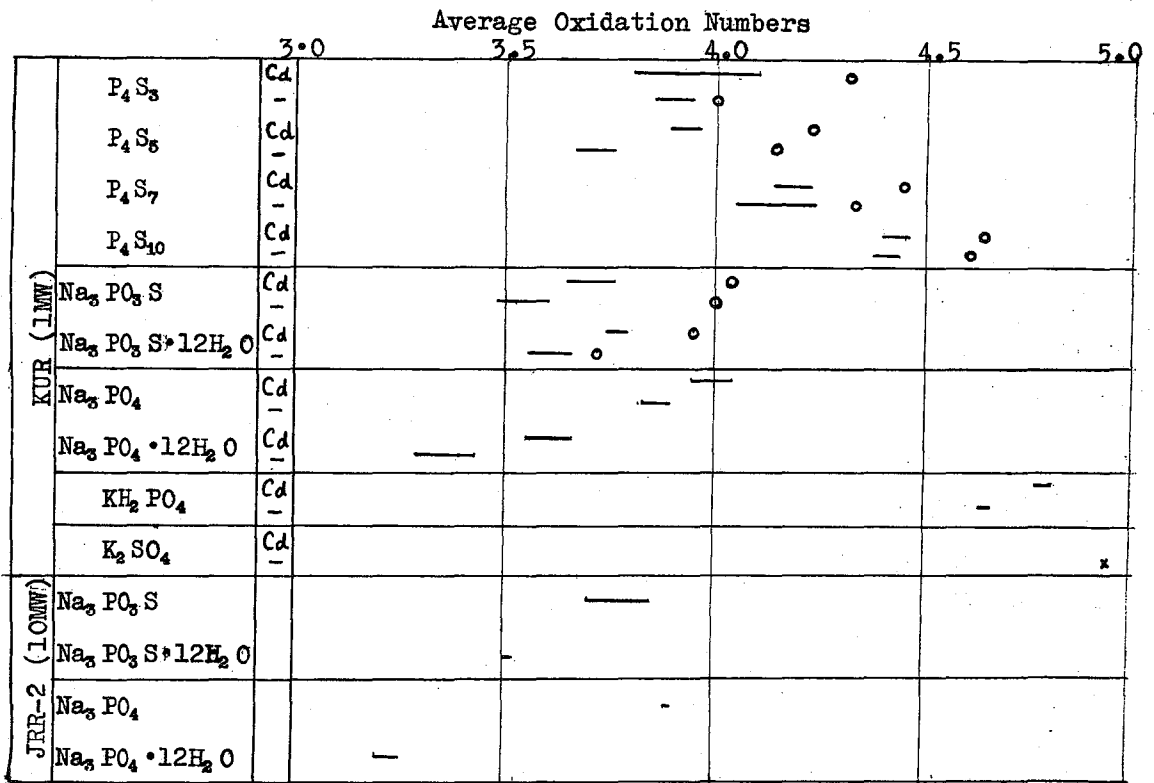


図 照射試料の平均酸化数

○印は第20回日化年会に発表。

無機リン酸塩反跳生成物の電気泳動法による分離時のZn⁺⁺の影響

2021

(京大原子炉) ○木曾義之 高田実弥 小林慎江
北岡祥伯 川本圭彦

緒言 各種無機リン酸塩の原子炉内照射によって生じた反跳生成物に関する実験結果は多くの研究者によって報告されている。¹⁾ しかしながらその実験結果にかなりの差異やまた矛盾する結果と之多くみられる。この理由としては照射条件、アニーリンカ条件のちがいによることとその大きな原因であるが、それとは別に分離が不完全であったり、また同定のあやまりによることが予想される。Zn⁺⁺イオンを支持電解質溶液内に共存させて泳動させ、分離能を上げる試みがある。²⁾ しかし分離能を上げることにより同定を確実にする目的のためには、支持電解質溶液内に共存するZn⁺⁺イオン濃度、pHの変化によってどのように泳動度が変化するかを基礎的データを求めておくことはリン化合物のホットアトム化学的研究をするためにはきわめて重要なことである。このため数種の異った酸化数のリン酸塩から生じる各種³²P標識リン酸イオン種の泳動状態を調べた。

実験方法 1. 照射試料 \dot{P} : NaH₂PO₂·H₂O \ddot{P} : Na₂HPO₄·5H₂O $\overset{\ominus}{P}$: Na₃PO₄·12H₂O $\overset{\ominus}{P}-\overset{\ominus}{P}$: Na₂H₂P₂O₇·6H₂O $\overset{\ominus}{P}-\overset{\ominus}{P}$: Na₄P₂O₇·10H₂O 2. 固体照射 上述の照射試料100mgをポリビニルに封入し1MW時(φ_{th}=5×10²² n/cm²sec) P_n-1で1時間照射を行い、照射後4~5日放置し照射したポリビニルを開封しガラスビンに移し水に溶解(0.05M)させた。この操作は泳動実験直前に行った。

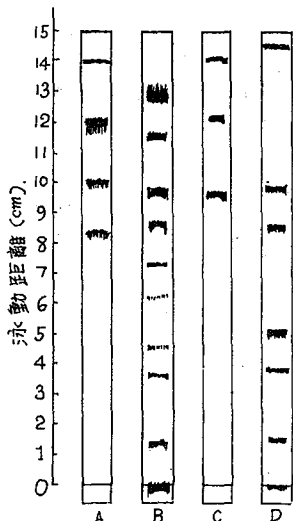


図1 \dot{P} , $\overset{\ominus}{P}-\overset{\ominus}{P}$ の反跳生成物の泳動図 A: \dot{P} Zn⁺⁺なし, B: \dot{P} (Zn⁺⁺0.03M) C: $\overset{\ominus}{P}-\overset{\ominus}{P}$ Zn⁺⁺なし, D: (Zn⁺⁺0.03M) 750V/30cm, 20°C, 1h.

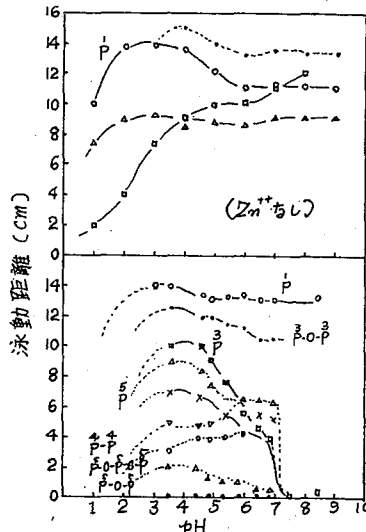


図2 pHの変化による分離能に及ぼす影響 \dot{P} の反跳生成物, 750V/30cm, 1h, 20°C, Zn⁺⁺(3×10⁻²M)+NH₄Ac, +HNO₃.

液体照射 上述の照射試料を0.05Mに調整しポリビニル封入し、1MW(P_n-1)で1時間照射した。照射後4~5日放置し照射ポリビニルを開封し泳動を行った。

3. 液体照射 上述の照射試料を0.05Mに調整しポリビニル封入し、1MW(P_n-1)で1時間照射した。照射後4~5日放置し照射ポリビニルを開封し泳動を行った。

4. Buffer sol: 酢酸亜鉛(1/3, 1/30, 1/300M)を16ml, 0.1M硝酸+0.1M酢酸ナトリウムを144mlを用い、混合割合の変化でpHの調整をした。また酢酸亜鉛のかわりに塩化カルシウムを用いた。

5. 泳動実験条件 電圧は1200V/45cm, 1500V/45cm, 泳動時間は1時間 温度20°C, 着点量は5μl, ろ紙は東洋ろ紙のNo.50(60cm×1cm)を使った。

6. 分離帯の検出と放射能強度

分布の測定方法 泳動後ろ紙を乾燥し、X線フィルムにはさみ 3~4日間露出させた。露出後フィルムを現像し 泳動位置の確認後 放射能強度の測定は4πβ線クロマトスキャナーを用いた。

結果 1) 分離能に及ぼす Zn^{++} および pH の影響

分離能は Zn^{++} イオンが支持電解質溶液内に共存していないときには 解離度の大きいイオン種の泳動度は 余り差がないため泳動分離帯は pH 約3以上の範囲では殆んど \bar{P} の泳動度の近傍に位するか Zn^{++} の添加 ($1/10^3 M \sim 0.01 M$) と適当な pH の選択とによって相対泳動度 (R_m : \bar{P} の泳動度に対する泳動度比) を 0 から最大 (1.2) の範囲に殆んど等間隔に分配させることが可能となった。図1は \bar{P} , $\bar{P}-\bar{P}$ の反跳リン酸イオン種の分離が電解質内に Zn^{++} が共存することによって上昇することを示した1例である。 Zn^{++} 共存による分離帯数の増加は倍以上になっている。また同一亜鉛濃度において pH の異った条件で泳動させれば泳動帯の泳動状態は変化する。(図2)

2) 泳動条件の変化による泳動帯の放射能強度収率の影響 トレーサスケール濃度の泳動イオン種の泳動結果では 放射能強度収率は泳動条件によって余り変化しない。しかし泳動イオン種の濃度が高くなるにつれて泳動帯の中は大きくなる。したがって収率は減少する。また他イオン種との分離が不完全になるためイオン種の同定は不確実となることは勿論 収率の決定は非常に困難となる。この濃度の影響が小さいものとしては \bar{P} , $\bar{P}-\bar{P}$ があるが \bar{P} や $\bar{P}-\bar{P}$ にはとくにこの影響が著しい。したがって \bar{P} , $\bar{P}-\bar{P}$ を target として得られた反跳生成物の分離のときは非常に分析が厄介である。図3,4は pH の異った条件での泳動帯の位置の変化と各分離帯の放射能強度収率の変化の模様を示したものであるが 他種イオンが共存しない \bar{P} , \bar{P} の分離帯中の放射能収率は殆んど変化しない。pH の増加にしたがって原点の位置の収率が上昇する。 $\bar{P}-\bar{P}$ のときには収率の小さい種々のイオン種 (ダイマー, トリマー等) の泳動度の減少によるものと考えられる。

3) Ca^{++} イオン共存による分離能 本質的には Zn^{++} 添加と同様にリン酸イオン種と金属

イオンとの錯形成能による効果を利用したものであるが Zn^{++} の場合と比較して 分離能は少し劣る。しかし pH が高い領域まで分離能は充分えられる。一方 Zn^{++} 添加の場合は pH 7以上では分離能は全く失われる。 Ca^{++} の場合は pH の高い方でむしろ分離能が高くなる傾向がみられる。

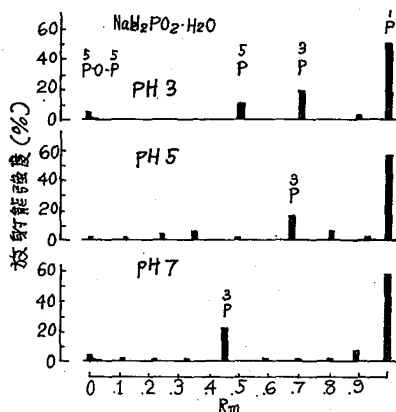


図3 Pの反跳生成物分布
Pn-1, 1h 照射, 1500V/45cm, 20°C, 1h
1/3 M 亜硫酸亜鉛 (16cc) + 1/10 M, HNO₃
+ NaAc. (144 cc)

R_m : \bar{P} の泳動度に対する相対泳動度

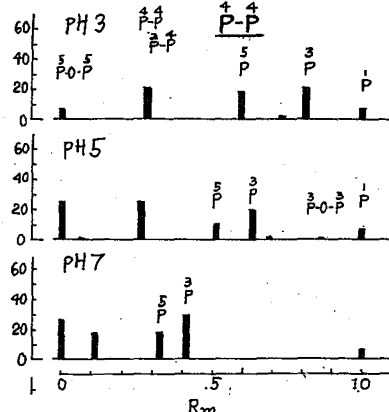


図4 $\bar{P}-\bar{P}$ の反跳生成物分布
照射条件および分離条件は図3と同様。

1) J. Fenger, Risø Rept., No.95 (1964)
2) M. Halman, Chem. Rev., 64, 689 (1964)

(京大原子炉) ○小林慎江 北岡祥伯 川本圭造
高田実弥 木曾義三

緒言 我々はフェニルリン化合物のベンゼン溶液を原子炉内照射し、 $^{32}\text{P}(n, \gamma)^{32}\text{P}$ 反応によって生成された ^{32}P の化学形が、親化合物の化学形および溶液濃度などのように依存するかを検討してきた。この際、溶液濃度が比較的高い間では ^{32}P -標識 triphenyl-phosphine の収率はいしは、 ^{32}P -標識全有機収率は溶液を希釈するにしたがって増加するが、さらに希釈してモル比 ($\text{C}_6\text{H}_6/\text{P}$) が 10^4 位になると、両収率は希釈とともに減少しはじめる。この減少する事象に対する説明は、従来、討論の対象となっていないが、⁽¹⁾この点に関し放射線化学の見地から考察を行い、矛盾なく説明しうる知見を得たので報告する。

実験ならびに結果 フェニルリン化合物のベンゼン溶液を広い濃度範囲に亘って調製して、KURの傾斜照射孔(出力1000KW, 熱中性子束: $2 \times 10^{14} \text{ n/cm}^2\text{-sec}$, δ -ray dose rate: $\sim 10^7 \text{ R/hr}$)で5~30時間照射し、 ^{32}P 標識反応生成物を主としてペーパークロマトグラフ法により分離分析した。

その結果は図1に示すように一般に低いモル比の範囲では、 $^{32}\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ の収率は希釈とともに増加する。しかし照射時間を長くして、より高いモル比の範囲まで実験を行うと、いずれの化合物でもその収率は減少し、 $R_f=0$ の成分が増加してくる。全有機収率(T.O.Y.)についても全く同様な傾向が観察された。モル比 10^4 では ^{32}P は全て $R_f=0$ の成分(元素状のリン $^{32}\text{P}-\text{P}_n$ として同定)となっている。

T.O.Y.が希釈とともに増加する現象は、溶質の減少の結果として説明しうる。一方、減少する事象に対しては、反応 ^{32}P 原子の化学反応が、標的リン化合物との衝突によってのみ開始されるためとして説明した。しかし図1の曲線の減少部分が照射時間に依存することはこの考察では説明できない。これはむしろリン化合物がγ線分解を受けた結果と考えられる。

照射したベンゼン溶液の分離を行ったろ紙を6ヶ月間放置して ^{32}P を冷却した後原子炉内照射し、新たに誘導される放射能を検討すると溶液照射を行った際にうけたγ線の影響について知見をうるこができる。このようにして求めた各種γ線分解生成物収

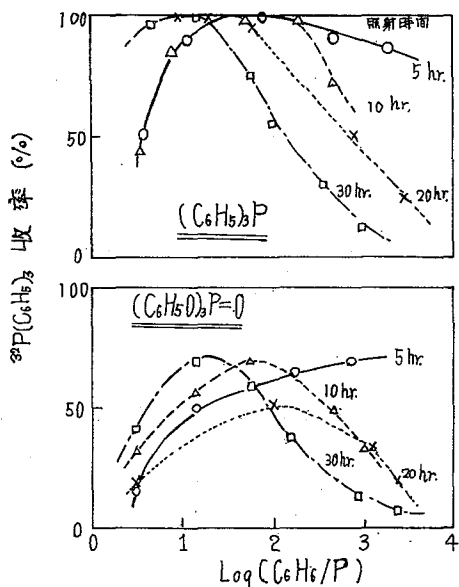


図1 $^{32}\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ 収率とモル比との関係
— 標的リン化合物を示す

率の濃度依存性を、反跳生成物収率との比較において図2に示す。γ線分解によつて

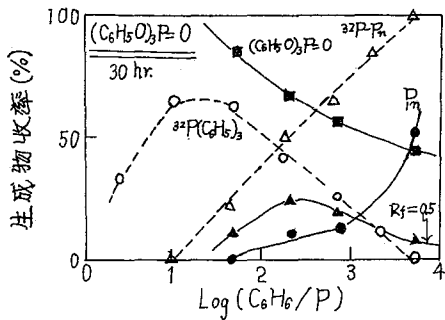


図2 γ線分解生成物と反跳生成物の比較

— γ線分解生成物
 - - - 反跳生成物

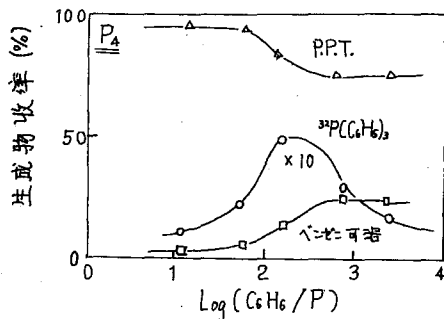


図3 P₄-ベンゼン系の反跳生成物

PRT: 沈澱の放射能
 ベンゼン可溶: ベンゼン液の放射能

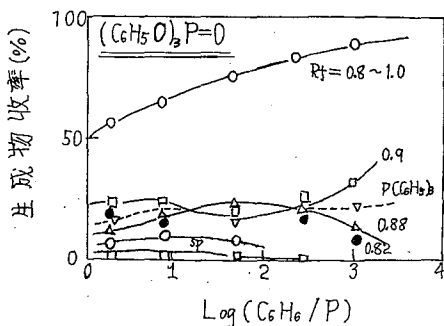


図4 圧気輸送管照射時の反跳

R_f = 0.8-1.0: 全有機収率

生成した元素状のリンの収率も、モル比 5×10^2 から急激に増加しはじめる。しかし反跳生成物のリンの収率曲線の増加の仕方とは必ずしも一致していない。反跳生成物のリンがγ線分解によつてのみ生成されると考えることも矛盾である。

黄リン(P_4)のベンゼン溶液を原子炉内照射すると、橙黄色の沈澱が析出する。照射中に黄リンが赤リン化したものと考えられる。上澄液をペーパーマトグラフで分析した。また上澄液と沈澱を分離した後、両者に存在する放射能の強度を測定した。種々のモル比で行った実験の結果を図3に示す。 ^{32}P の化学形はほとんど赤リンである。 P_4 は ^{32}P の scavenger であるといえる。この事実から有機リン化合物がγ線分解をうけて生成されたリンラジカルは、 ^{32}P に対し強力な radical scavenger として作用することが類推できる。この点を考慮すれば図2にみられる ^{32}P -Pn 収率と ^{32}P -Pn 収率の不一致は矛盾なく説明できる。

γ線のみを照射した結果についても検討を行い、またγ線照射を行った後に原子炉内照射(γ線量の比較的すくない圧気輸送管で照射。一定量の中性子を照射した時うけるγ線量は傾斜照射孔の $1/10$ 以下)した結果と比較し、γ線分解で生成された直後のリンラジカルが P_4 よりも有力な ^{32}P -scavenger であることを明らかにした。

圧気輸送管で照射した際の反跳生成物収率を図4に示す。γ線量がすくない場合には溶液を希釈しても $R_f=0$ 成分は生成されず(cf. 図2), 上の考察を裏付けている。

以上の実験はすべて試料を石英封入して行ったが、石英は $^{30}Si(n, \gamma)^{31}Si$ 反応によつて放射性的 ^{31}Si を生じ、これは1.47 MeVのβ線を放射する。このβ線の影響も無視できない。事実、石英管との接触面積をかえて照射すると $R_f=0$ 成分の収率が変化してくる。γ線が $R_f=0$ 成分の主要因であり、β線がそれを助けていると考えられる。

(1) 木曾、小林、北岡、川本、高田、第4回ホットアトム化学国際会議(京都)1967.

安息香酸のトリチウム化

東大理 森川尚威 ○大橋國雄
齊藤智雄 島村 修

${}^6\text{Li}(n,\alpha){}^3\text{H}$ 反応で生成する反跳水素原子による安息香酸のトリチウム化の研究の一環として、分子内にリチウムを含む安息香酸リチウムあるいは安息香酸と無機リチウム塩(炭酸リチウム, フッ化リチウム)の混合物に中性子を照射し、放射線分解 ${}^3\text{H}$ 標識安息香酸の放射能, 分子内のトリチウム分布などについて、多くの知見を得、一部は既に報告した。さらに反跳水素原子の挙動を追跡する試みの一つとして安息香酸リチウム水溶液に中性子を照射し、固相の場合あるいは Wilzbach 法による場合との相異について検討した。

安息香酸リチウム水溶液中の中性子照射: 安息香酸リチウム 0.625, 1.25, 5.0, 7.5, 10.0g を水 25 ml に溶解し、それぞれの 10 ml を石英アンブルに 10^{-4}mm Hg の空気減圧下に封入して照射試料とし、日本原子力研究所 JR R-1 ($2\sim 3 \times 10^{11}\text{n/cm}^2\text{sec}$, 10 時間) あるいは立教大学原子力研究所 TRIGA-Mark-II 原子炉 ($5 \times 10^{11}\text{n/cm}^2\text{sec}$, 6 時間) で中性子照射を行なった。照射後一定量の水溶液とし、硫酸酸性にした後、安息香酸をエーテルで 15 時間抽出し、水層と分離した。水層は真空系内で蒸留

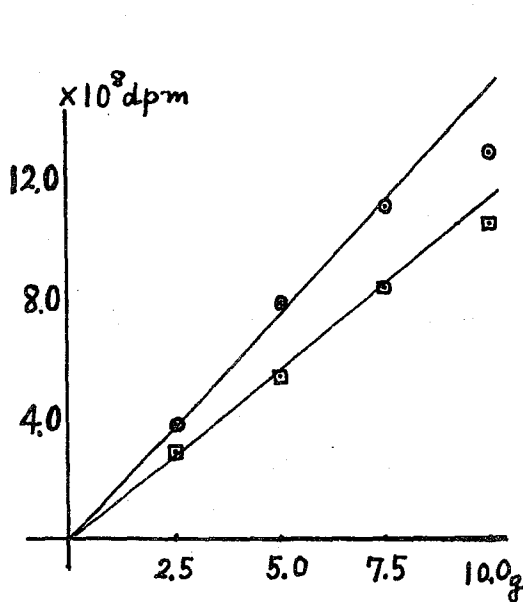


図 1. B₂O·Li の量と ³H₂O の放射能

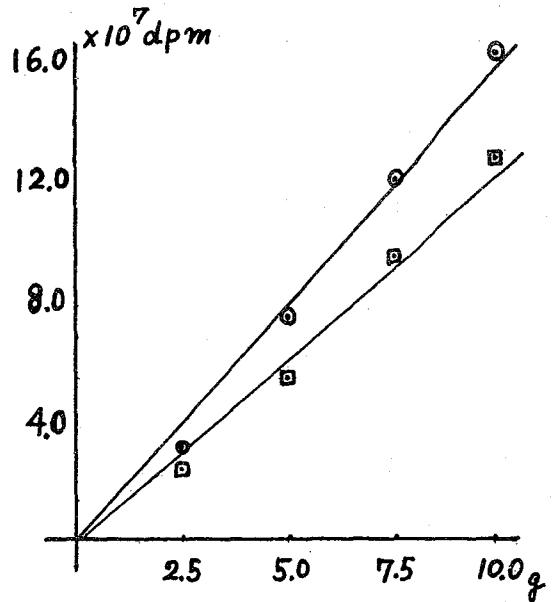


図 2. B₂O·Li の量と C₆³H₅CO₂H の放射能

(注) 上図の ○印と □印は照射位置の異なったときの区別を表わす。

し完全に移しかえることにより同位体効果なく純粋な三重水とし、一方抽出した安息香酸は昇華法、再結晶法により精製した。

安息香酸のWilzbach法によるトリチウム化：

安息香酸2gをトリチウムガス20Ciと5日間接触させた後、反跳法の場合と同様に、昇華法、再結晶法により精製した。

芳香核内のトリチウム分布の決定：

安息香酸より、アセトアニリド、2,4,6-トリブロムアニリン、p-ブロムアセトアニリド、3,5-ジトロ安息香酸を合成し、安息香酸とそれぞれの化合物の比放射能の値の差から分布を決定した。

放射能の測定：有機化合物はトルエン系、三重水はジオキサン系シンチレーター溶液にそれぞれ溶解し、液体シンチレーション計数法により放射能(dpm/mol)を決定した。

安息香酸および三重水の放射能：安息香酸および三重水の試料中の全放射能はそれぞれ安息香酸リチウムの増量に伴って、ほとんど直線的に増加する。(図1および2)。安息香酸の比放射能(dpm/mol)は“水のモル数/安息香酸リチウムのモル数”の値が15~50位の間ではほとんど直線関係を示すが、100以上になると次第にはずれるようになり、比放射能の減少率が小さくなる。(図3)。これは水の効果により反跳水素原子が希薄溶液になるにつれて、トリチウム化の効率が增加することを示し興味深い。このことは生成した安息香酸の比放射能(dpm/mol)の値の桁数が固相のリチウム塩の場合 10^9 、無機塩との混合物の場合 10^8 という値であるのに、水溶液の場合にも水が大過剰存在するにもかかわらず 10^9 という値であることによっても裏づけされる。

放射線分解：安息香酸リチウムの反跳トリチウム化およびWilzbach法による場合にはほとんど“無視”できる。

芳香核内のトリチウム分布：固相における反跳法の場合には均等に分布されているが、水溶液の場合には濃度が希薄になるにつれて、p-配向になってくる。このことはWilzbach法による場合と比較して興味深い。(下図)。

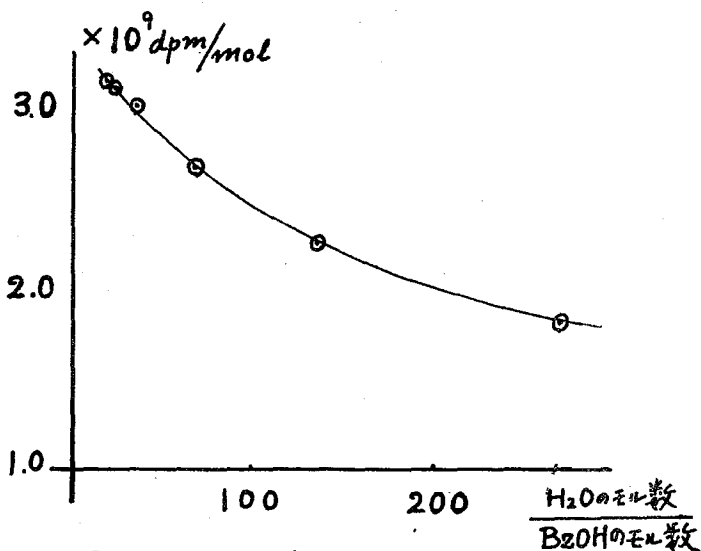
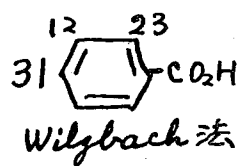
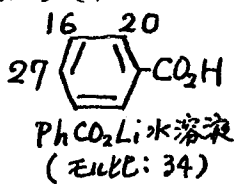
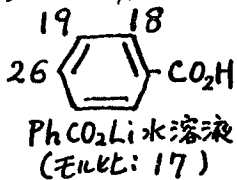
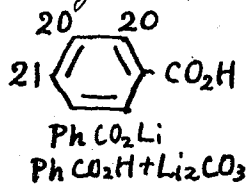


図3. H₂Oのモル数/BzOHのモル数とC₆H₅CO₂Hの比放射能

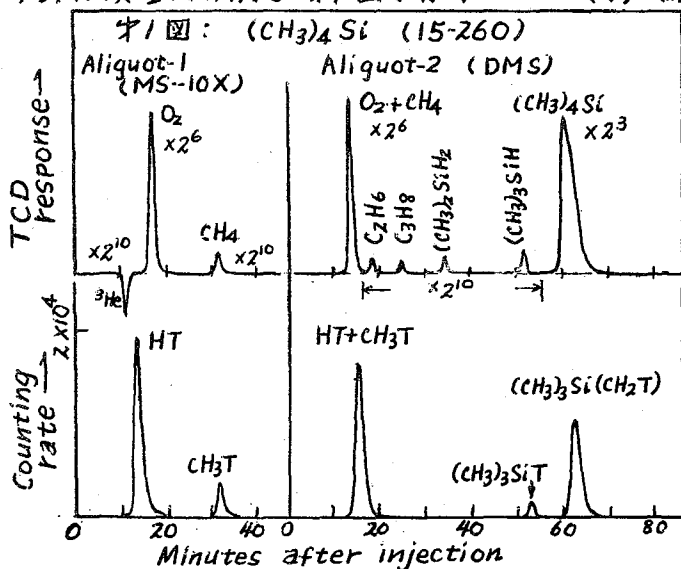
有機金属化合物と反跳トリチウムの反応

2024

(東大理) 〇富永 健
(Univ. of California) F. S. Rowland

$^3\text{He}(n, p)\text{T}$ および $^6\text{Li}(n, \alpha)\text{T}$ より生ずる高エネルギーのトリチウム原子とケイ素, ゲルマニウム, スズのテトラメチル化合物の反応を研究した。本報は、反跳トリチウムとこのような有機金属化合物の反応についての最初の報告である。

実験方法 (1) 試料の調整—照射用気体試料は, ^3He 1~2 cm Hg, 酸素 (スカベンジャー) および有機金属化合物 (いろいろの圧力) を真空中に Pyrex 1720 ガラス球に封入した。モデレーターは結合解離エネルギーを推定するための実験にだけ用いられた。モデレーターを用いる場合, ^3He 1~2 cm Hg, O_2 4 cm Hg, 有機金属化合物 5 cm Hg および N_2 (モデレーター) 70 cm Hg を含む試料が普通である。液体試料は, LiF , 有機金属化合物および DPPH を Pyrex ガラス毛細管中に封入して調整した。(2) 試料の照射—結合解離エネルギーを推定するための気体試料は TRIGA 原子炉の rotary rack 内で中性子束で照射した。その他の試料は TRIGA 原子炉の dry exposure room で照射した。(3) 分析—照射後 試料入ガラス球, 毛管は真空中 breaking tube 内で開き, 直接カラムに注入してラジオガスクロマトグラフィにより分析した。HT および CH_3T 分子は 50-ft. MS-10X カラム, その他の炭化水素, およびケイ素, ゲルマニウム, スズのメチル誘導体は主として 50-ft. DMS, 又は 25-ft. silicone カラムにより分析した。放射能の測定には真チウウ製ガスフロー比例計数管を使用した。ラジオガスクロマトグラムの典型的な例をオ1図に示す。(4) 結合解離エネルギーの推定—



ブタン, メタン, エタン, シクロペンタンなどのモニター試料を有機金属化合物の試料とともに rotary rack で照射した。これら有機金属化合物の結合解離エネルギーは, 炭化水素についての correlation curve を用いて図上から推定される。¹⁾

結果 (1) 十分なスカベンジャーを含むテトラメチル化合物からの T-ラベル生成物の相対収率をオ1表にまとめて示す。abstraction による HT の生成のほかは T の H および CH_3 との substitution がみとめられる。テトラメチルケイ

素, ゲルマニウム, スズからの収率と, 同系列の炭素化合物であるネオペンタンからの収率を比較すると, 反跳トリチウムと有機金属化合物の反応は, 有機金属生成物のラジカル不安定又は反応性のそのがあることを除けば, 定性的にはネオペンタンとの反応に類似していると考えられる。

(2) 気相のテトラメチルケイ素, ゲルマニウム, スズ系では酸素が thermal tritium に対する良好なスカベンジャーであることが見出された。エチレンをスカベンジャーとして用いた場合にも, ほとんど同様の結果が得られた。CH₃T および (CH₃)₃MT の相対収率は液相では気相に比べて著しく増加するが, これは密度の高い媒質中の方が励起した生成物の de-excitation がより効果的に行われるためと考えられる。

(3) 反跳トリチウムの abstraction 反応による HT の収率との correlation から推定した C-H 結合の解離エネルギーをオズ素に示す。これ

らの推定された結合解離エネルギーの値と, Rochow²⁾ の報告したテトラメチル化合物のメチルプロトンの化学シフトとの間には良好な相関関係のあることが見出された。

表1: T-ラベル生成物の相対収率

化合物	HT	CH ₃ T	(CH ₃) ₃ CT	(CH ₃) ₃ C(CH ₂ T)
(CH ₃) ₄ C { 気相 ^{a)} 液相 ^{b)}	1.36	0.194	0.033	1.00
	1.62	0.367	0.069	1.00
(CH ₃) ₄ Si { 気相 ^{a)} 液相 ^{b)}	HT	CH ₃ T	(CH ₃) ₃ SiT	(CH ₃) ₃ Si(CH ₂ T)
	0.99	0.143	0.056	1.00
(CH ₃) ₄ Ge { 気相 ^{a)} 液相 ^{b)}	1.35	0.323	0.093	1.00
	HT	CH ₃ T	(CH ₃) ₃ GeT	(CH ₃) ₃ Ge(CH ₂ T)
(CH ₃) ₄ Sn { 気相 ^{a)} 液相 ^{b)}	1.02	0.174	0.049	1.00
	1.21	0.485	0.023	1.00
(CH ₃) ₄ Sn { 気相 ^{a)} 液相 ^{b)}	HT	CH ₃ T	(CH ₃) ₃ SnT	(CH ₃) ₃ Sn(CH ₂ T)
	1.49	0.460	—	1.00
(CH ₃) ₃ SiH { 気相 ^{a)} 液相 ^{b)}	1.28	1.19	0.013	1.00
	HT	CH ₃ T	(CH ₃) ₂ SiHT	{ (CH ₃) ₃ SiT (CH ₃) ₂ SiH(CH ₂ T)
(CH ₃) ₃ SiH { 気相 ^{a)} 液相 ^{b)}	1.98	0.137	0.069	1.00
	1.90	0.247	0.103	1.00

a) Oxygen-scavenged b) DPPH-scavenged

表2: 推定された C-H 結合解離エネルギー

	(CH ₃) ₄ C	(CH ₃) ₄ Si	(CH ₃) ₄ Ge	(CH ₃) ₄ Sn
C-H 結合解離エネルギー (eV)	4.30 ± 0.02	4.43 ± 0.02	4.31 ± 0.02	4.38 ± 0.02
プロトンの化学シフト (ppm)	9.10	10.00	9.67	9.95

文 献

- 1) T. Tominaga and F. S. Rowland, J. Phys. Chem., **72**, 1399 (1968).
- 2) A. L. Allred and E. G. Rochow, J. Inorg. Nucl. Chem., **5**, 269 (1958).

加速粒子による ^{14}C 反跳標識法の研究

2025

理化学研究所 田中 稔

研究の目的 元素に高エネルギーの核粒子、すなわち陽子、中性子、重陽子、アルファ粒子などを衝撃させると核反応を生じ、放射性核種を生成する。この場合、試料中に生ずる放射能 N は、 $N = N_0 f \sigma_{ac} (1 - e^{-\lambda t})$ であらわされる。ここで

$N = t$ 時間の衝撃によつて生ずる放射能 (dps)

$N_0 =$ 試料中のターゲット核種の原子数

$f =$ 核粒子の線束 (粒子数 / $\text{cm}^2 \cdot$ 毎秒)

$\sigma_{ac} =$ その放射性核種を生成する核反応の原子放射化断面積 (cm^2)

$(1 - e^{-\lambda t}) = t$ 時間の衝撃によつて生ずる放射能 N と、無限時間の衝撃によつて生ずる飽和放射能 $N_{\infty} = N_0 f \sigma_{ac}$ との比

$\lambda =$ 生成した放射性核種の壊変定数 $= 0.693 / T$ の関係がある。

$T =$ 半減期 (時間)

$t =$ 衝撃時間 (時間) $\left(1 - e^{-\frac{0.693}{T} t} \right)$ の項から明白であることは、半減期 T の長いアイソトープを得るためには衝撃時間 t を延長しなければならない必然性である。

一方、物質が放射線に照射される場合には、その物質固有の G 値 (放射線のエネルギー 100 eV が、ある系に吸収された場合に、これにより誘発されて生ずる生成物の数を示す値) にしたがつて放射線分解を起こすものであるから、照射時間の延長は目的とする化合物の放射線分解の増大と直結するものである。有機標識化合物を目標とする場合には特に考慮しなければならない。

以上、2つの理由から有機物の反跳標識は、短命な核種を生成する場合には有利であるが、長命のアイソトープによる標識には不利であるというのが通説であつた。この宿命的な障害を克服し、長命のアイソトープ標識有機化合物を直接標識化する方法を提供しようとするのが本研究の目的である。

実験の方法 尿素- ^{14}C の $1.0 \mu\text{Ci}/\text{ml}$ メタノール溶液を作り、その 1.3 ml を照射用容器に入れ、冷却し反応液温度を $23 \sim 25^\circ\text{C}$ に保ち、 $50 \mu\text{m}$ 厚の純アルミ箔を通して理化学研究所 160 cm サイクロトロンを使用し、 11.2 MeV のプロトン束で衝撃する。陽子電流は $2.1 \sim 2.75 \mu\text{A}$ である。反応容器、照射装置全体を電氣的に絶縁し、インテグレーターにより総電気量を測定した。 $\text{C} = \text{Coulomb}$

照射条件

No	粒子	エネルギー	陽子電流	照射時間	電気量	得量
1	p	11.2 MeV	2.55 μA	19 分	3 mC	8.4 g
2	p	11.2	2.1 ~ 2.5	45	6	7.2
3	p	11.2	2.5	77	12	7.0
4	p	11.2	2.75	153	24	6.1

照射後、短命の放射性核種の冷却を待つて蒸溜により溶存尿素 (< 0.39 mg) を除去し、副生するフォルムアルデハイドを水素化硼素ナトリウム (NaBH₄) で、グリコールは精溜で、炭酸ガスはか性アルカリで除去し、さらに気体副成物、水素、一酸化炭素、メタン、窒素などを除去するため脱気冷凍蒸溜を行なつた。

精製 ¹⁴C - 標識メタノールはキャリーロエンコ・ラジオガスクロマトグラフィー Carbowax 20 M カラムを用いて一成分系であることを確認した後、ベックマン LS 150 型液体シンチレーション測定器で、シンチレーター Dolite DPO, POPOP トンエンを使用して各 10 分間測定した。

自然計数：57.4 cpm, 精製メタノール：86.373 cpm/g (平均値)

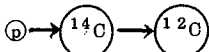
試料の比放射能の測定は照射後 132 時間目より 1320 時間 (55 日) にわたつて行なわれたが、その間比放射能の減衰は観測されなかつた。

結果 メタノール - ¹⁴C の放射能

No	比放射能の強さ	比	総 m ^μ Ci	比
1	6.855 m ^μ Ci / g	1.000	57.578	1.000
2	18.755	2.736	135.036	2.345
3	58.774	8.574	411.415	7.145
4	144.233	21.040	879.823	15.280

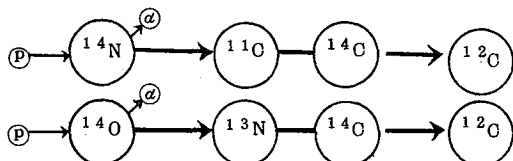
反応機構の考察 上記の結果を生じた反応機構に関して次の 2 種類の反応が考えられる。

(a) 高エネルギーで加速されたプロトンが直接 ¹⁴C と衝突し機械的にエネルギーを与え、¹⁴C は運動を起しメタノール分子内の ¹²C と衝突、置換が行なわれる反応で、加速粒子のエネルギーが核分裂の限界値以下の場合には専らこの反応だけしか起り得ない。



(b) ²HN > ¹⁴C の構造から ¹⁴N および ¹⁶O をプロトンが衝撃して
¹⁴N (p, α) ¹¹C 半減期 20.4 分
¹⁶O (p, α) ¹³N " 10.05 分

の核反応が多発し、その反跳エネルギーにより近接して存在する ¹⁴C が運動エネルギーを得て ¹²C と衝突、交換反応を行なふ反応である。この場合、¹⁴N においては加速プロトンは 6.7 MeV 以上であることを必要とし、¹⁶O の場合には、E_p = 8.6, 11.3, 14.6 MeV であるので相当するエネルギーを加速プロトンが有していることが必要となる。



(a), (b) 両反応が共存して作用することも当然考察される。

本研究を行なうに当り、種々ご協力にあずかり、また討論において助言をたまわつた本研究所 唐沢考、野崎正両博士に深謝する。

熊本大工 ○荒殿保幸 物本守繁 岸川俊明
大吉昭 田宮知郎

1. 目的

さきに臭素(^{82}Br)-ベンゼン系、または臭化アンチモン(^{82}Br)-ベンゼン系において ^{82}Br (I.T.) ^{82}Br の過程を経たものの有機収率が20-30%台であることを見出した。^リ
しかしながら、これらの有機結合臭素は同位体交換ないしは置換によるものと考えられる。今回は ^{82}Br をトレーサーとして臭化アンチモン-ブロムベンゼン、臭素-ブロムベンゼンの二系における同位体交換、および置換について検討した。

2. 実験

臭化アンチモン- ^{82}Br は臭化アンチモン ^{82}Br を常法により濃硫酸と二酸化マンガンで酸化し、発生した臭素(^{82}Br)を二硫化炭素に吸収させ、これにアンチモン粉末を加え、 $2\text{Sb} + 3\text{Br}_2^* \rightarrow 2\text{SbBr}_3^*$ の反応を行わせ合成した。12時間放置後濾過し、未反応アンチモン粉末を除いた。

下表反応条件において反応開始後一定時間ごとに反応溶液の一部を採取し、ベンゼン/塩酸、あるいはベンゼン/1M亜硫酸ナトリウム水溶液の各二層溶液で抽出し有機層、無機層を遠心分離後、井戸型シンチレーションカウンターで放射能を測定した。反応には遮光容器を用いた。

表1 臭化アンチモン-ブロムベンゼン系

反応条件		溶媒:ベンゼン, 反応温度: $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$, $55 \pm 0.5^\circ\text{C}$		
反応系	SbBr_3 gr-atom/g $\times 10^3$	12.5	6.25	3.13
	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ gr-atom/g $\times 10^3$	3.54	1.77	0.885
半交換時間 (時間 $\times 10^3$)	$25 \pm 0.5^\circ\text{C}$	∞	∞	∞
	$55 \pm 0.5^\circ\text{C}$	1.1	1.7	3.3

表2 臭素-ブロムベンゼン系

反応条件		溶媒:四塩化炭素, 反応温度: $30 \pm 0.5^\circ\text{C}$		
反応系	Br_2 gr-atom/g $\times 10^3$	109	737	587
	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ gr-atom/g $\times 10^3$	466	466	466
半交換時間(時間 $\times 10^3$)		2.0	2.4	6.1

3 結果および考察

臭化アンチモン-アロムベンゼン系においては半交換時間は 10^3 時間以上であった。1時間後におけるパーセント交換は2%以下であった。このことから、さきに報告した臭化アンチモン(^{82m}Br)-ベンゼン系におけるアロムベンゼンの増加は、同位体交換によるものではないと考えられる。四塩化炭素中での、臭素-アロムベンゼン系交換反応の半交換時間は約 2×10^3 時間以上であった。しかしベンゼン中での同系については、6~30時間と短かった。このことから、臭素とベンゼンの置換反応が考えられる。臭素-四塩化炭素、臭素-ベンゼンの置換反応を調べてみると四塩化炭素では有機層に抽出される放射能の割合の増加はなかったが、ベンゼンでは認められた。臭素-ベンゼン系の置換については、目下さらに検討中である。

臭素(^{82m}Br)-ベンゼン系および臭化アンチモン(^{82m}Br)-ベンゼン系における有機収率の増加速度には、交換反応の寄与は無視できると思われる。従ってこの反応は ^{82m}Br の46KeV γ 線による内層転換電子放出に伴うオージェ効果による正電荷を帯びた $^{82}\text{Br}^{4+}$ に起因した親核置換反応として説明が可能である。

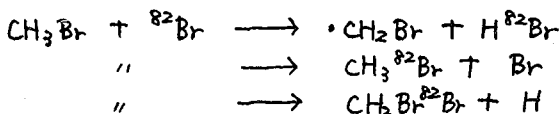
1) 日本化学会第21年会 1968.4. 吹田

気相中における $^{82m}\text{Br(I.T)}^{82}\text{Br}$ の化学的効果: CH_3Br との反応

2027

日本原子力研究所
岡本次郎 立川円造

[目的] 先の報告で $^{82m}\text{Br(I.T)}^{82}\text{Br}$ より生じた ^{82}Br と CH_4 との反応において臭素の運動エネルギーと電荷が生産物である $\text{CH}_3^{82}\text{Br}$, $\text{CH}_2\text{Br}^{82}\text{Br}$ を与える場合の大きな因子となることを示した。本報では臭素よりイオニ化電圧の低い CH_3Br の系をとりあげ、この系で可能な反応



に対する上記二因子の専らを検討し Br_2-CH_4 系との比較を試みた。

[実験] 本報と同様。

[結果] i) 生成物: ラジオガスクロマトグラフィによる分析では $\text{CH}_3^{82}\text{Br}$, $\text{CH}_2\text{Br}^{82}\text{Br}$ が主生成物で、他に $\text{C}_2\text{H}_5^{82}\text{Br}$, $\text{CHBr}_2^{82}\text{Br}$ が微量検出された。

ii) phase effect: 前報同様凍結塩による各生成物の収率と ΔT との関係を図1に dry-ice-acetone 温度での液相における収率と放置時間の関係を図2に示した。

iii) モデレーター効果: He, Xe をモデレーターとして使用し得られた $\text{CH}_3^{82}\text{Br}$, $\text{CH}_2\text{Br}^{82}\text{Br}$ の収率とモデレーターのモル分率との関係を図3に示す。

iv) 圧力効果: Br_2 5cmHg 存在下における $\text{CH}_3^{82}\text{Br}$ 及び $\text{CH}_2\text{Br}^{82}\text{Br}$ の収率と CH_3Br の圧力との関係を図4に示す。

[考察] Br_2 5cmHg を含む系での気相における $\text{CH}_3^{82}\text{Br}$, $\text{CH}_2\text{Br}^{82}\text{Br}$ の収率はそれぞれ 4.4% , 1.3% であり固相における収率は図1で $\Delta T=0$ への外とう値 17.5% 及び 11.6% が得られた。一方液相における収率は図2に示した如く実験誤差以内で固相における値と一致し固相、液相という phase の効果は認められず、即ち固相においてもラジカルスキャベンジャーとして用いた Br_2 は均一に分布しているものと推定出来る。

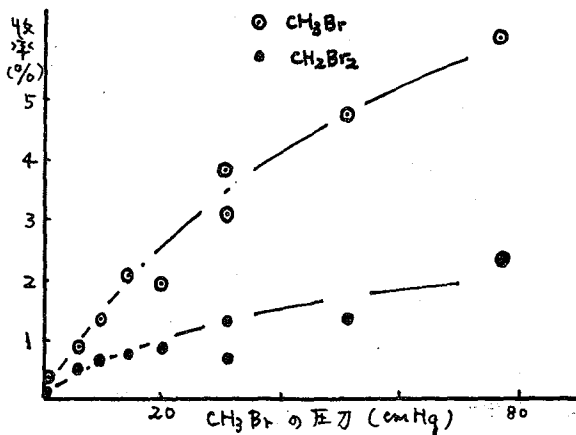
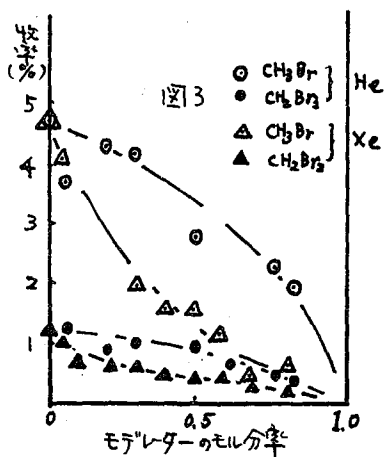
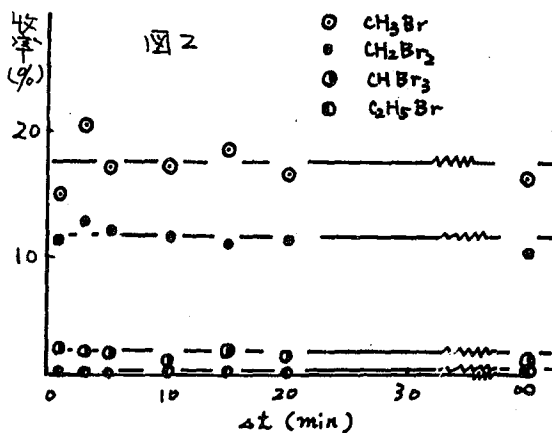
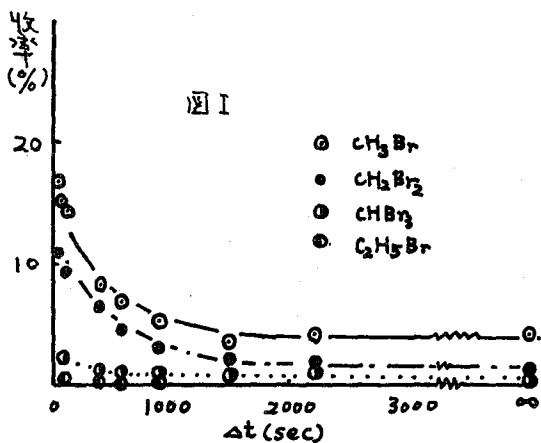
気相における $\text{CH}_3^{82}\text{Br}$ 及び $\text{CH}_2\text{Br}^{82}\text{Br}$ の収率は他二状態における収率より低い値を示した。このことは凝縮系においては生成ラジカルの動きやすさ、及び一般にこのような系で見られる cage effect のために凝縮系における収率が気相系における収率より入る値を示したものと推定される。 ΔT の増加に伴うそれぞれ収率の減少率は ^{82m}Br の半減期が認められるが、この値は文献値とよく一致する。

モデレーターの効果は He, Xe の順であり前報同様の考察がなされるが、生成物である $\text{CH}_3^{82}\text{Br}$, $\text{CH}_2\text{Br}^{82}\text{Br}$ 両者ともモデレーターに対し sensitive であることから、それぞれは不活化臭素原子による CH_3Br 分子の臭素原子あるいは酸素原子の置換反応より生成すると推定出来る。 一方 $\text{CH}_2\text{Br}^{82}\text{Br}/\text{CH}_3^{82}\text{Br}$ の値がモデレーターの量に関係なくほぼ一定であることから、臭素置換、酸素置換反応に関する不活化臭素原子の反応時における運動エネルギーにはあまり差がないものと推定出来る。

[Br_2-CH_4 系と $\text{Br}_2-\text{CH}_3\text{Br}$ 系との比較] いずれの系においても $\text{CH}_3^{82}\text{Br}$ は不活化反応に

以下の通りであるが $\text{CH}_2\text{Br}^{82}\text{Br}$ の生成は Br_2-CH_4 系においてはその収率がモテレーターに insensitive であることから $^{82}\text{Br}^+$ の関与するイオニ分子反応による生成である。一方 $\text{CH}_3\text{Br}-\text{Br}_2$ 系では結果から明らかになるように反応により生成する。このことはイオン化電圧の上で $\text{CH}_4 > \text{Br} > \text{CH}_3\text{Br}$ の関係があり Br^+ の中和が容易に起こるからである。この系において、とくに Br^+ の中和が容易に起こるからである。

異相における反応収率は CH_4-Br_2 系の方が $\text{CH}_3\text{Br}-\text{Br}_2$ 系より大きい。これは Br と CH_3Br 、又は CH_4 との衝突での減速効果 (α による) を表わすものは CH_3Br の方が大きく反応するエネルギー範囲での衝突間数が CH_3Br の場合の方が小さいからと推定される。



系相中に於ける^{82m}Br(I.T.)⁸²Brの化学的効果: CH₄との反応

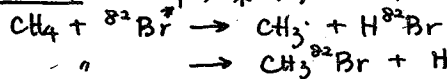
日本原子力研究所
立川内達 岡本次郎

反跳臭素原子の化学反応の研究に際し、反応時に於ける運動エネルギー、電荷の役割を調べることは非常に重要なことである。今回^{82m}Br(I.T.)⁸²Brより生じた⁸²BrとCH₄との反応に於ける上記二つのfactorについて検討した。

(実験) 臭素ガスと石英キャピラリーに封入し、JRR-2にて5分間照射し、照射直後は速く内容積約20mlのガラスアンブレに吸入し、更に真空ラインを用いて、CH₄、更に添加物を加へ封入する(全圧力~50cmHg)。次にキャピラリーを割切り、⁸²BrとCH₄を反応させ、^{80m}Br消滅後、ラジオガスアナライザーにより生成物を分析した。又反応にあつた全^{82m}Brは(2x2' well Type NaI(Tl) scintillator)で測定した。

(結果と考察)

1. CH₃⁸²Br, CH₂⁸²BrBrの生成 - ホット臭素原子とCH₄との反応として、次の二つを考へられる。

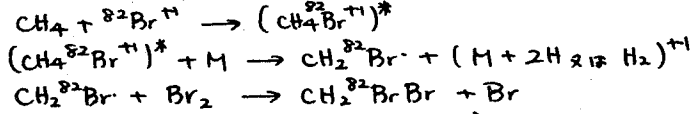


又ionic臭素の反応に関してはion-molecular反応によるホリ臭素化合物の一般に予測される。しかし上記反応によるH⁸²Brは熱⁸²Brの反応によるものと区別されないうちに、用いた分析方法は分析出来ず、今回、有機生成物についてのみ測定を行った。得られた生成物はCH₃⁸²Br, CH₂⁸²BrBrのみであった。これは先にGordus, Willardらにより(M, R)反応を用いて得られた結果とよく一致する。そこで確立されている濃縮法を用いて、アンブレと時間をかけて液体窒素中に入れる(Δt)により、数量とΔtの間に固まの関係を得た。数量の増加は^{82m}Brの半減期とよく一致し、又Δt=0で数量は0に外れようしないことより、これら生成物は一次生成物があり、濃縮による二次反応は含まれていないことが分かった。

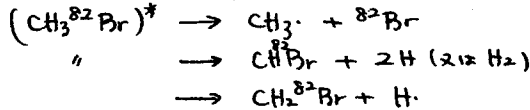
2. モデルレーター効果 - 一般にホットアトム反応はモデルレーターの存在に非常にsensitiveであることはよく知られており、今回He, N₂, Xeをモデルレーターとして用いた。図2は5cmHg Br₂一定存在下で得られた結果を示す。図から明らかには、CH₃⁸²Brはモデルレーター効果を示し、その効果はHe, N₂, Xeの順にある。これは定性的に分子の大きさ、更にfractional energy transferから推測される結果とよく一致しており、CH₃⁸²Brはホット臭素原子の本素置換反応により生ずると結論される。一方CH₂⁸²BrPrはモデルレーターに対して非常にsensitiveであり、その生成は他の反応種: 熱⁸²Br又はionic⁸²Br, によると思われる。しかし熱⁸²Brは用いた反応ではBr₂により完全に捕獲されると考へられる。今(I.T)反応と共にAuger効果により⁸²Brは生成するのは、高電荷をもっている。しかしこれらの電子親和力は非常に大きく、容易に⁸²Br^{II}の状態まで中和される。⁸²Br^{II}から⁸²Br^Iへの中和は雰囲気中のイオン化電圧と非常に関係があり、用いた系に於ける雰囲気中のイオン化電圧がBr₂よりむしろ大きいことより

ら $^{82}\text{Br}^+$ の反応は充分考へられる。したがって $\text{CH}_2^{82}\text{BrBr}$ の生成は $^{82}\text{Br}^+$ の反応を通じて行はれりと思へるが最も適當である。

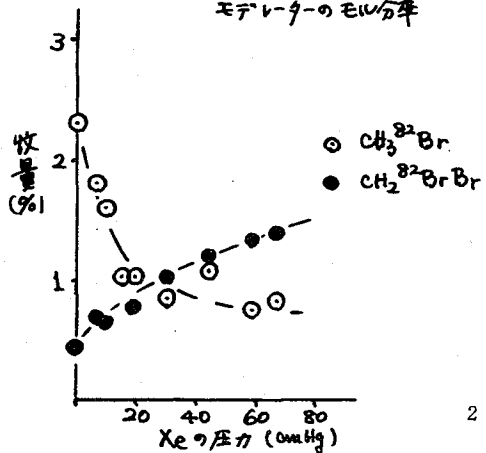
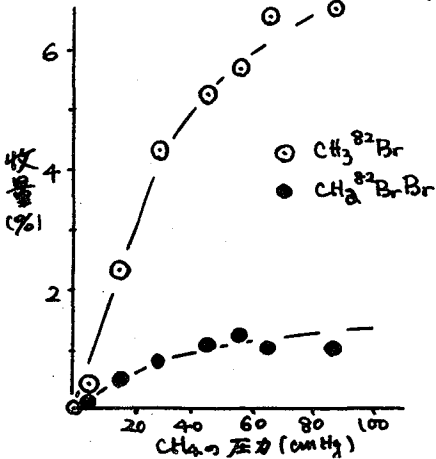
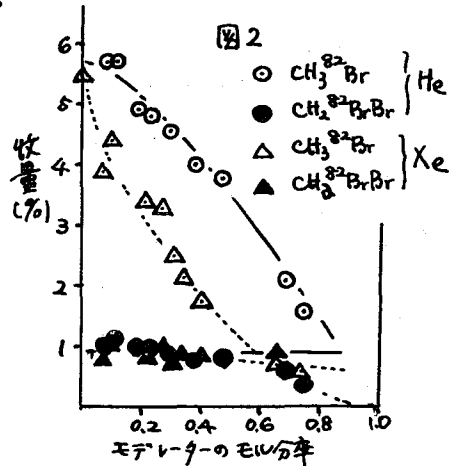
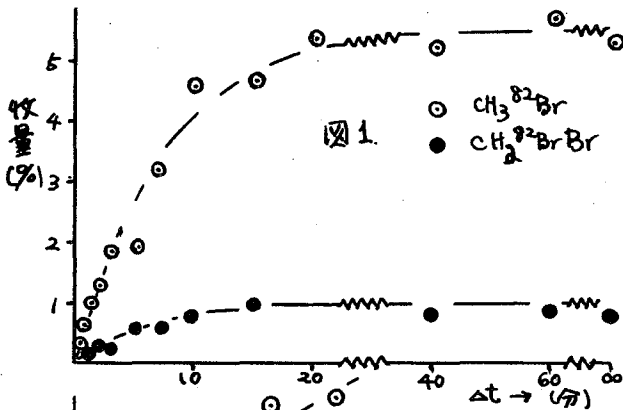
我々は、次の反応機構を考へ得らぬ結果を説明せらる。



3. 圧力効果 - 5cmHg Br_2 - 一定存在下の CH_4 の圧力変化, 又 $5\text{cmHg Br}_2, 15\text{cmHg CH}_4$ - 一定のもとの Xe の圧力変化の上記生成物の収量に及ぼす変化を調べてみる。(図3, 図4) $\text{CH}_3^{82}\text{Br}, \text{CH}_2^{82}\text{BrBr}$ は図から明らかのは様に, 異つた圧力依存性を示し, 亦て述べた様に, 生成機構の相違を示す。図3に於いて $\text{CH}_3^{82}\text{Br}$ の収量が圧力と共に増加することは $(\text{CH}_3^{82}\text{Br})^*$ の衝突による安定化と一分子分解反応の競争反応によることを説明される。分解過程として次の三つが考へられる。



しかし, 又跳ねり出す CH_4 との反応生成物 $(\text{CH}_2\text{Br})^*$ の分解過程等から, $\text{C}-^{82}\text{Br}$ 結合切断が最も重要な分解過程があると結論される。



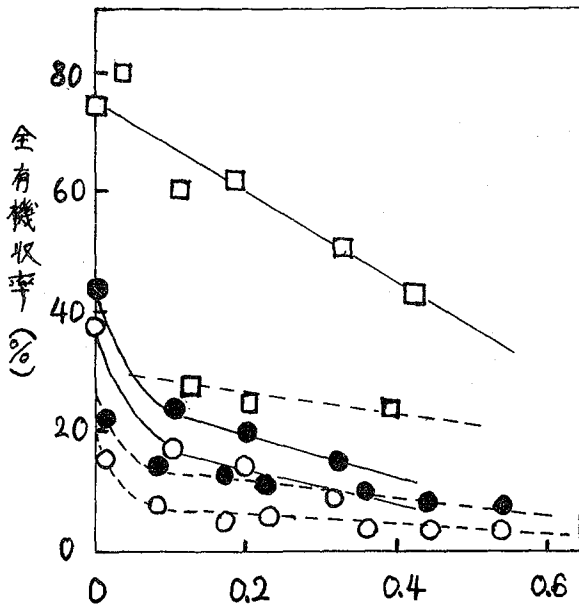
臭化エチル(^{80m}Br)における核異性体転移の
化学的効果

2029

東北大, 理 塩川孝信, 伊沢郡蔵, 三塚哲正

1. 有機臭素化合物における ^{80m}Br の核異性体転移に伴う化学的効果については、全有機収率のみについての議論が多く、 ^{80g}Br 標識有機生成物の分布などについての詳細な検討はあまりなされてない。そこで(M, R)反応、($M, 2M$)反応などで詳しく研究されている臭化エチルについて、臭素標識系、臭化エチル標識系で全有機収率、 ^{80g}Br 標識有機生成物の分布、およびそれ等に及ぼす温度、相の効果について検討を加えた。
2. 臭化エチルは充分精製したものを、臭素は市販特級のものを使用した。 ^{80m}Br 標識臭素はKUR No.3気送管で1~5分照射したものをそのまま用いた。 ^{80m}Br 標識臭化エチルは東北大理学部300 Mev電子ライナツクの制動放射の線(γ -30, 65 Mev)で1~2時間照射したものを真空蒸溜、ガスクロマトグラフ法で精製して使用した。 ^{80m}Br 標識試料は適当な比放射能、適当な臭素スカベンジャー濃度に調整し、室温(20°C)、ドライアイスエタノール温度(-72°C)、液体窒素温度(-196°C)で約3時間放置し ^{80g}Br を生成させた。全有機収率は亜硫酸ナトリウム水溶液により無機相と有機相に分離し、各々の放射能の比から求めた。 ^{80g}Br 標識有機生成物の分析はガスクロマトグラフ法により行った。使用カラムはシリコンDC550(25%)を固定液相とするセライト(80~100メッシュ)1.5mのものを用い、カラム温度は40°Cから180°Cまで6°C/minで昇温した。キャリアーガスとしてはヘリウムを流速10ml/minで用いた。放射能測定はGM計数管を用いたラジオガスクロマトグラフ法および捕集法によった。
3. 各温度での全有機収率の臭素スカベンジャー曲線を図1に示す。臭化エチル標識系と臭素標識系では各温度で臭化エチル標識系が高い収率を示している。両系共に低い温度でより高い収率を示し、特に液体窒素温度の固相では著しい収率の増加が見られた。 ^{80g}Br 標識有機生成物の分析では8種類の生成物が認められた。これ等は既に(M, R)反応で見い出されているものである。20°C, -196°Cにおける臭素標識系での各生成物の分布を表に示した。(臭化エチルに対する収率比)。固相では臭化エチルの収率が高く、臭素スカベンジャー濃度の増加と共に二臭化物、三臭化物の収率の増加が見られるのに対し、液体窒素温度の固相では低臭素濃度でも1,2-ジブロエタン、1,1,2-トリブロモエタンの収率が高いことが解る。この傾向は臭化エチル標識系でも同様であった。 ^{80m}Br の核異性体転移によって娘の ^{80}Br は多重荷電を帯び、分子内クーロン反発により結合の切断等を起こしホットアトムとして挙動するものと考えられる。臭素標識系に比べ臭化エチル標識系の方が高い収率を示すことから、壊変反跳の初期過程で生成するラジカル、イオンの種類、および生成する割合の結合相手による相違が引続く再結合過程に何らかの影響を及ぼすものと考えられる。又両系共に低温で高い収率を示すということは壊変により反跳 ^{80g}Br の周囲に局所的にラジカルの濃度の高い領域が生じ、低温ほど反跳 ^{80g}Br の拡散が抑制され、それ等と再結合する割合が高くなりより高い収率を示すものと考えられる。特に固相で見られる1,2-ジブロモエタンと

1,1,2-トリブロモエタンの高い収率はホットゾーンの中で臭化エチルの分解で生成した $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, $\text{CH}_2=\text{CHBr}$ と HBr , Br_2 との反応によるものと考えられる。温度変化、相変遷と収率の関係は興味ある点でありさらに詳細な検討を加えたい。



臭素モル分率
 図1 ^{80}Br の IT による全有機収率の
 臭素スカベンジャー曲線
 — $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}(^{80}\text{Br}) - \text{Br}_2$ ○ 20°C
 - - - $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br} - \text{Br}_2(^{80}\text{Br})$ ● -72°C
 □ -196°C

表1 $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br} - \text{Br}_2(^{80}\text{Br})$ における
 IT による有機生成物の収率比

温度	20°C		-196°C	
Br_2 MF	0.036	0.30	0.034	0.34
全有機収率(%)	11.8	5.7	≈25	≈25
収率比				
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$	1	1	1	1
CH_3Br	0.01	0.03	0.01	0.01
CH_2Br_2	0.08	0.10	0.13	0.03
CHBr_3	0.06	0.09	0.08	0.04
1,1- $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$	0.13	0.26	0.31	0.26
1,2- $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$	0.14	0.28	1.10	1.70
1,1,1- $\text{C}_2\text{H}_3\text{Br}_3$	0.11	0.33	0.08	0.13
1,1,2- $\text{C}_2\text{H}_3\text{Br}_3$	0.33	0.59	0.71	0.72

臭化エチルのベンゼン、シクロヘキサン溶液
における反跳臭素原子の化学的挙動

2030

東北大理 塩川孝信 ○近藤健次郎
官教大 佐藤敏郎

(1) 演者等は前年度討論会で臭化エチル-ベンゼン系における反跳臭素原子の再結合過程におよぼすベンゼンの効果に関して、主に高エネルギー反応による親分子収率の検討から次の点を明らかにした。(i) 反跳臭素原子はその減速過程で直接に結合に入り励起臭化エチルを形成し、その後この励起臭化エチルの分解、および安定化の過程があること、(ii) (i)のような直接的な結合を作らず、十分減速した段階で cage 内における反跳臭素原子と、減速過程で生成した数個のラジカルとの反応で各放射線生成物を与える。

今回はさらに励起臭化エチルの分解、安定化の過程に注目し、臭化エチル-ベンゼン ($^{81}\text{Br}(n,r) \xrightarrow{^{82}\text{Br}} \xrightarrow{\text{I.T.}} \text{Br}^{\cdot}$, $^{80}\text{Br}(n,2n) \xrightarrow{^{80}\text{Br}}$ 反応に於いて)、および臭化エチル-シクロヘキサン ($^{81}\text{Br}(n,r) \xrightarrow{^{82}\text{Br}} \xrightarrow{\text{I.T.}} \text{Br}^{\cdot}$) 系でエネルギー移動の観点から検討を加えた。すなわち励起臭化エチルからベンゼンへのエネルギー移動は可能であるが、シクロヘキサンへの移動は出来ないと考えられ、この点から特に親分子収率に大きな差が期待される。併せて臭化エチル-ベンゼン系では $^{81}\text{Br}(n,2n) \xrightarrow{^{80}\text{Br}}$ と $^{81}\text{Br}(n,r) \xrightarrow{^{82}\text{Br}} \xrightarrow{\text{I.T.}} \text{Br}^{\cdot}$ 反応による結果を比較検討し初期状態の相違が各放射線生成物の分布に対する影響についても検討した。

(2) 実験、照射試料の精製は従来と同様に、臭化エチルは純度 99.95% 以上のものを使用した。臭素は市販特級品をそのまま用いた。臭化エチル-ベンゼン、臭化エチル-シクロヘキサン、およびこれらの臭素溶液を JRR-1, JRR-2, の気送管照射(照射時間: 0.5 ~ 1.0 min) の場合は約 0.2 ml を石英管に封入し、また 14 MeV 中性子照射では 2 ml を褐色アンフルに封入し照射試料として 2 時間照射した。照射時における温度は気送管温度、および室温である。分離操作は常法によって行い、各種キャリアを加えた有機層の一部をガスクロマトグラフに入れ、各ピークに対応する留分を捕集し放射能を測定した。また親分子収率については、別に絶対値を求め、他の生成物の収率はこれに対する相対値として求めた。

(3) 結果と考察 臭化エチル-ベンゼン系における $^{81}\text{Br}(n,r) \xrightarrow{^{80}\text{Br}}$, $^{81}\text{Br}(n,r) \xrightarrow{^{82}\text{Br}} \xrightarrow{\text{I.T.}} \text{Br}^{\cdot}$ 反応による親分子収率曲線を図.1 に示す。(n,2n) 反応の方が収率が高いが、収率曲線の傾向は両核変換反応で全く同じであることが認められた。

演者らは先に図.3 に示すように励起臭化エチルの分解(1)、安定化(2)の過程がベンゼン添加によって抑制され、(3)の過程で高沸点化合物を与えることを示した。したがって $^{81}\text{Br}(n,2n) \xrightarrow{^{80}\text{Br}}$, $^{81}\text{Br}(n,r) \xrightarrow{^{82}\text{Br}} \xrightarrow{\text{I.T.}} \text{Br}^{\cdot}$ 反応で見られるベンゼン添加による親分子収率の急激な減少は同じように (a) (1) の過程で生成した $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ と熱エネルギー領域において HBr との反応によって親分子収率を与える過程 (b) (2) によって直接的に生成する、高エネルギー反応によって親分子を与える過程も同様にベンゼン添加によって (3) の過程が優先し抑制されるためと考えられる。

全般に $(n, 2n)$ 反応が高収率を示すことは、反応臭素原子が減速する過程で生成するラジカル数、および励起臭化エチルを形成する確率が大いいためと考えられる。なおベンゼン濃度に収率が比較的依存しない部分については、反応臭素原子が減速過程で直接励起臭化エチルを形成せず、数個のラジカルを含む cage 内における反応（高エネルギー反応）、およびそれらが十分減速した後拡散律速な過程での再結合反応（熱エネルギー反応）によるものと考えられる。

図2にシクロヘキサンの場合を示す。ベンゼンの場合と異なり親分子収率はシクロヘキサン濃度と共に直線的に減少している。これは臭化エチルの第一励起準位が $7 \sim 8 \text{ eV}$ 程度と考えられ、ベンゼンの $\pi \rightarrow \pi^*$ 遷移による 6.74 eV へのエネルギー移動は可能であるが、シクロヘキサン（第一励起準位 10 eV ）へのエネルギー移動は出来ない。そのためシクロヘキサンは単に希釈剤として働いている。なお図3に示す励起臭化エチルはベンゼンへエネルギー移動したあと三重状態となり、この段階で反応(3)の過程で高沸点化合物を与えるものと考えられる。

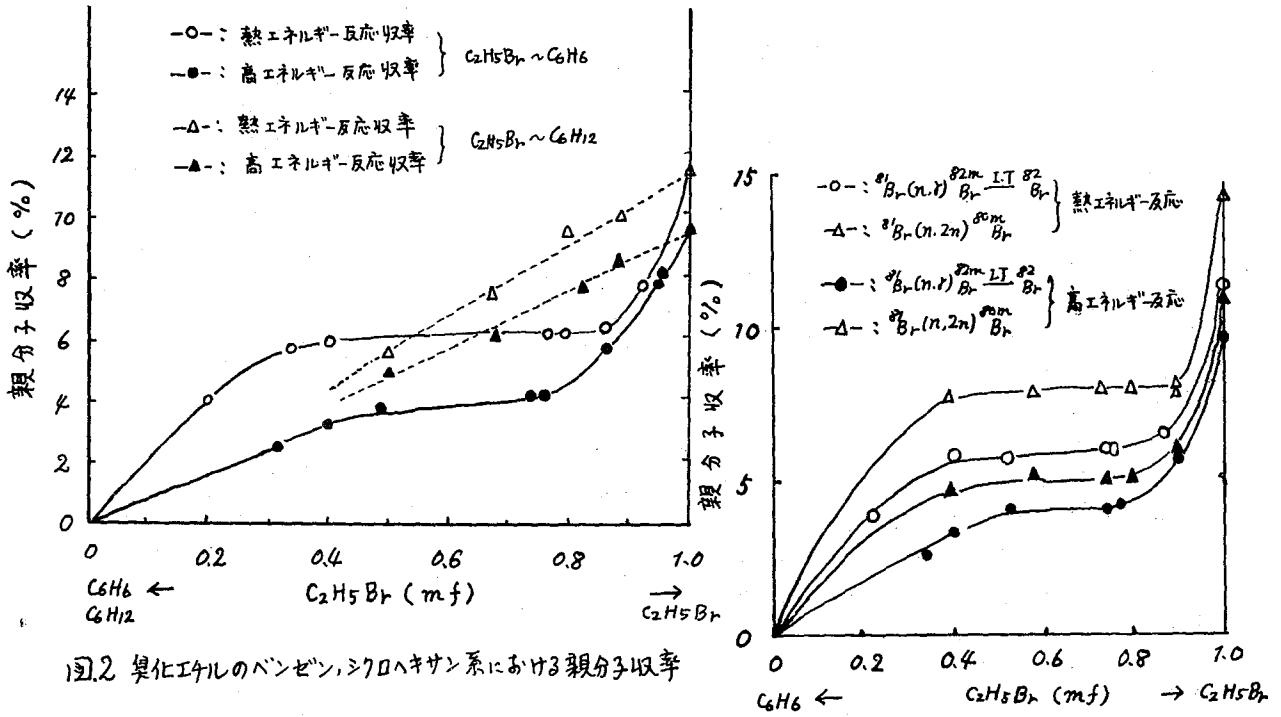


図2 臭化エチルのベンゼン、シクロヘキサン系における親分子収率

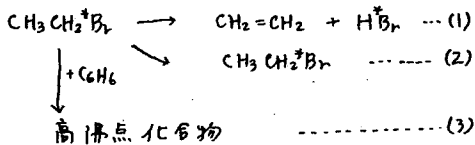


図1 臭化エチル-ベンゼン系における ${}^1\text{Bz}(n,1)\text{Br}$ 、 ${}^1\text{Bz}(n,2n)\text{Br}$ 反応による親分子収率

図3 励起臭化エチルの反応経路

$^{115}\text{In}(r, r)^{115\text{m}}\text{In}$ 反応による反跳化学的 "appearance energy" の考察

原研 ○吉原賢二 工藤博司

1. 目的

(r, r) 反応によれば (n, r) 反応や (r, n) 反応よりもずっと低いエネルギー領域の反跳エネルギーを得ることができ、かつ反跳エネルギーを 1~数 100 eV まで変化させることができる。この意味で (r, r) 反応によるホットアトム効果の研究は重要なものであるにもかかわらず従来まったく研究されていなかった。

(r, r) 反応はコバルト 60r 線源や LINAC の r 線により、 ^{115}In , ^{111}Cd , ^{103}Rh , ^{87}Sr , ^{178}Lu , 107 or ^{109}Ag その他に起ることが知られている。これらのうち、ホットアトム効果を生じうる錯体を作るものはインジウムがもつともよい。またインジウムは放射化断面積も大きく、励起関数がよく知られている上、半減期、 r 線エネルギーが適当であつて測定しやすいものに属する。演者は以前にコバルト 60r 線源によつて (r, r) 反応の研究をおこなつたが、その当時から (r, r) 反応を反跳化学の見地から取り上げることの必要性を感じていた。

この研究においては手はじめとしてインジウム錯体を取り上げ、(1) 反跳化学的収率対反跳エネルギー曲線を作ること、(2) とくに低エネルギー側に重点をおいて見た場合どの辺のエネルギーで収率 0 から立上るかを調べた。これらの知識は従来の反跳化学ではまったく欠けていたものであつて、従来の反跳化学のいわば盲点をなすものであり、ここに光をあてることは固体反跳反応機構を考察する上に非常に重要な意味をもつものと考えられる。

2. 実験

ターゲットとしてインジウム EDTA 錯体を選んだ。インジウム EDTA 錯体のホットアトム効果は (n, r) 反応の場合について Dimotakis らによつて研究され、分離操作の手順も簡単なものである。

インジウム EDTA 錯体の r 線照射は日本原子力研究所の 1.6 KCi Co-60 r 線源、および電子直線加速器 (LINAC, 最高エネルギー 20 MeV) によつておこなつた。照射温度はドライアイス温度とした。

化学操作はつぎの通りである。照射した試料を冷い pH6 の緩衝溶液に溶かし、これを陽イオン交換樹脂ダイヤイオン SK1 のカラム (0.8 cm ϕ \times 2 cm) に通す。錯体からはずれたインジウム・イオンは樹脂上に吸着されるが、錯体は吸着されことなく樹脂を通過する。樹脂および通過液の放射能は Baird Atomic 社製シングルチャネル r 線スペクトロメータ (NaI クリスタル, 1.75" ϕ \times 2") によつて測定した。

3. 結果

LINAC の r 線エネルギーを変化して、これに対する 3 価インジウム・フラクションの収率を検討した。またこれと平行して Co-60 r 線源により照射をおこない In(III) の収率を検討した。 r 線エネルギー分布は Schiff の式により求めた。

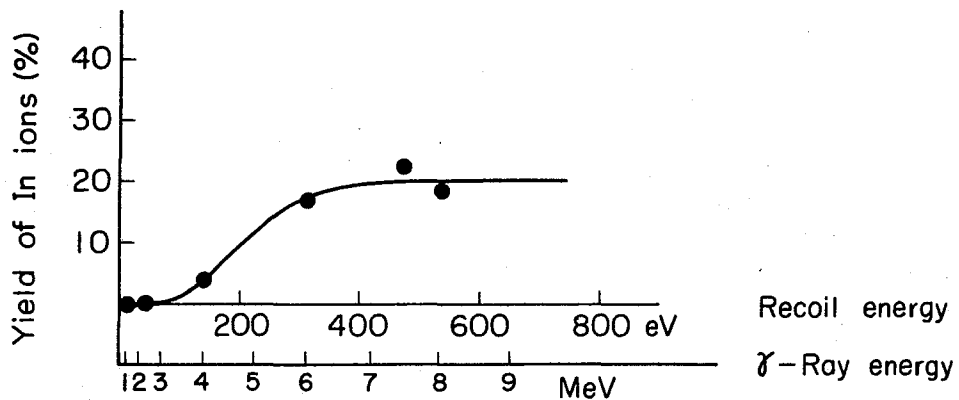


Fig. 1. Yield curve of In ions as a function of recoil energy

γ 線エネルギー分布と励起関数とから放射化のさいの平均エネルギーが求められる。この γ 線エネルギーから反跳エネルギーを計算するさいには、入射 γ 線と放出 γ 線との間の角度分布が等方的なものと仮定した。また高エネルギー側での ^{115}In のレベル間の転移に関する核データは十分ではないが、励起準位から安定状態および準安定状態への転移が主なフラクションを占めるものとして計算した。

Fig.1にはこのようにして反跳エネルギーを変えた場合のIn(III)の収率を示す。図からわかることは曲線はあるエネルギーのところから立上り、エネルギーがある程度以上になると飽和し、flatになる傾向がある。これは (γ, γ) 反応と同時に起る (γ, n) 反応との比較によつても確かめられる。立上りのところのエネルギーは70 eV くらいのもので推定される。このエネルギーは固体中ホットアトム効果の観察される限度を示すもので、このエネルギーをここで“appearance energy”と定義する。これは質量分析などの“appearance potential”に準じた呼び名である。この値は固体物質に対してそれぞれ固有のものと考えられる。

固体物理学において interstitial-vacancy 対のできるエネルギーは代表的な場合25 eV くらいといわれている。インジウム EDTA 錯体の“appearance energy”はこれに比べて大きい。

Fig.1の曲線が飽和の傾向を生じる事実は固体中の反跳反応のメカニズムを知る上でも重要である。これに対する数式的解析も考察中である。

角度相関測定によるホットアトムの研究
 (第2報) 種々の化合物における ^{152}Eu の角度相関

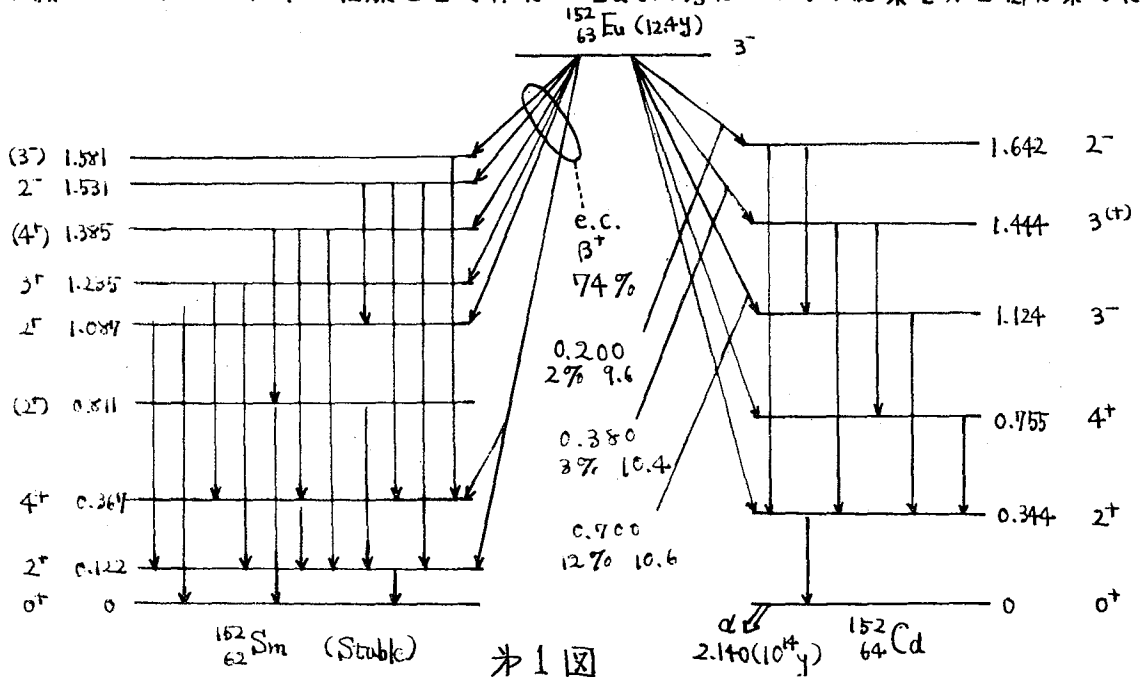
東北大・理 塩川孝信, 八木益男, 〇鍛冶東海,
 合田明弘

目的 EC壊変による核外場の乱れの γ - γ 角度相関への影響をみるため ^{152}Eu ($T_{1/2}: 12.4\text{y}$) の EC壊変生成物である ^{152}Sm の第1励起レベル (122KeV , 2^+ , $\tau = 1.42\text{ns}$) を中間状態とする γ - γ カスケードに注目し, ^{152}Eu のいくつかの化学種について反跳原子の初期過程解明の見地から角度相関を測定した。

実験 第1表, 第2表に示すような化学種を作り測定に供した。測定試料は内径2.5mmのアクリル製容器に2~6mmの高さに封じ込むか, または同径で厚さ0.2mmのガラスアンブルに溶封して用いた。線源と検出器間の距離はどの場合も8cmとした。

$2\tau = 20\text{ns}$ のファスト・スロー・コインシデンス回路系を使用し, 1409KeV のガンマ線をゲートパルスとして, これとコインシデンスする 122KeV のガンマ線をシグナルパルスとして角度相関を測定した。測定は 90° から 180° まで 22.5° 間隔の5点で測定し各点での1回の測定時間は200秒で合計の測定時間は400~900分であった。各角度のコインシデンススペクトルは8分割された1024区分波高分析器に蓄えた。

結果 第1図に ^{152}Eu の壊変図を示した。 EuCl_3 水溶液に $2\text{N NH}_4\text{OH}$ を加えて沈殿させセシケータ中で乾燥させて得た $^{152}\text{Eu}(\text{OH})_3$ についての結果を第2図に示した。



○印は測定値で実線1はそれらに対して最小2乗法を適用して求めた曲線である。実線2は検出器の立体角を補正したもので、得られて角度相関関数は

$W(\theta) = 1 + 0.124P_2(\cos\theta) + 0.039P_4(\cos\theta)$ であつた。実線4は理論曲線

$W(\theta) = 1 + 0.213P_2(\cos\theta) + 0.006P_4(\cos\theta)$ であり、その下の実線3は実験値と比較するために立体角の逆補正を行った曲線である。したがって、この多結晶 $\text{Eu}(\text{OH})_3$ の場合、減衰係数 G_2 は上二式の比較から $1/2$ に近い減衰を示していることが判る。

その他の化学種についても、同様の測定、解析を行い結果を表1表にまとめて示した。一方、 EuCl_3 水溶液線源を希釈して種々の濃度について測定したものの ($\text{pH}=6$) および HCl-KCl 緩衝溶液で $\text{pH}=2$ に調節したものの、および 2NHCl で $\text{pH}\approx 0$ にした溶液試料の結果を表2表にまとめて示した。

EuCl_3 水溶液 ($\text{pH}=6$) では濃度の大きい程減衰は漸次大きくなる傾向にあり、濃度が 0.025 mol/l 附近以下で $G_2=1$ なる一定値を示し濃度零に外挿して $G_2=1$ を得た。これらの結果から ^{152}Eu の EC 壊変による核外場の変化は中間レベルに達するまでにすでに回復していると推定される。

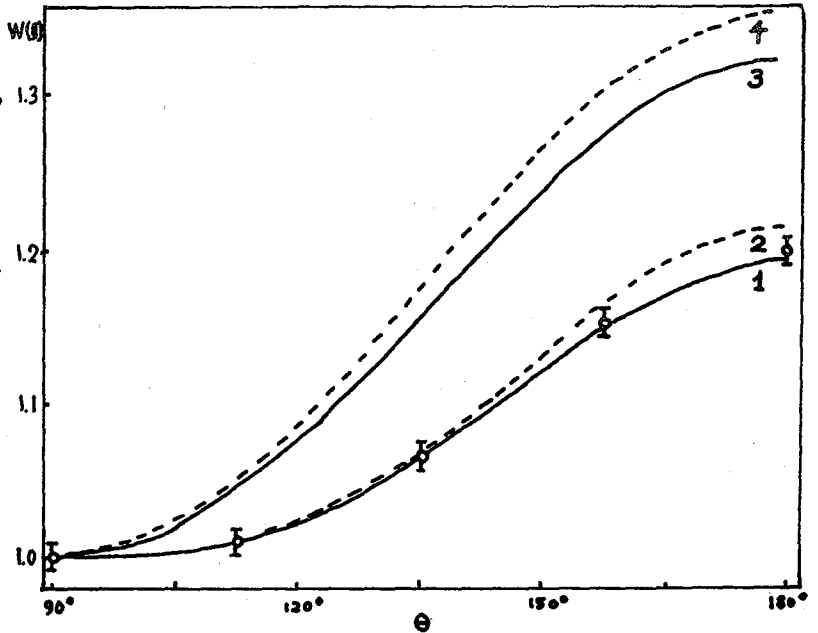


表2図

^{152}Eu の化学状態	測定値に対して 最小2乗法適用		立体角補正		ϵ	G_2
	A_2G_2	A_4G_4	A_2G_2	A_4G_4		
$\text{Eu}(\text{OH})_3$ 常温乾燥	0.114	0.028	0.124	0.039	0.220	0.582
$\text{Eu}(\text{OH})_3$ ビツクシ液	0.148	-0.003	0.161	-0.004	0.262	0.756
Eu_2O_3 水酸化物 至70°C	0.109	0.004	0.119	0.005	0.193	0.559
Eu_2O_3 シュウ酸塩 至加熱	0.112	0.0007	0.122	-0.001	0.196	0.568

表1表

PH	EuCl_3 濃度 (mol/l)	測定値に対して 最小2乗法適用		立体角補正		ϵ	G_2
		A_2G_2	A_4G_4	A_2G_2	A_4G_4		
6 (Buffer 3L)	0.010	0.197	0.0065	0.214	0.009	0.365	1.005
	0.019	0.198	0.0035	0.215	0.0048	0.365	1.009
	0.029	0.199	-0.015	0.216	-0.020	0.353	1.014
	0.038	0.181	0.0036	0.197	0.0049	0.331	0.925
	0.061	0.179	0.0021	0.195	0.003	0.327	0.915
	0.076	0.171	-0.019	0.186	-0.026	0.279	0.873
2 (HCl-KCl Buffer)	0.019	0.181	0.0029	0.200	0.004	0.335	0.939
	0.038	0.176	-0.005	0.191	-0.007	0.314	0.897
0 (Buffer 3L)	0.019	0.164	0.025	0.179	0.034	0.311	0.840

表2表

京大原子炉

岩田志郎[○] 西川佐太郎

1) 目的 ^{59}Fe (又は ^{55}Fe) 高比放射能鉄 R.I. は、近時特に医学、生物学において、その有用性を増して来ており、又工学、あるいは産業部門においても生産管理工程のトレーサーとしてその応用範囲は広がる一方である。しかしながらその R.I. 製造方法を見てみると、必ずしも最適な方法で行われているとは言いがたい。というのは高品質として市販されている ^{59}Fe の Career free と称する R.I. は、 $^{59}\text{Co}(n,p)^{59}\text{Fe}$ 反応によって生成されるが、その (n,p) 反応の収率は低く、その上に $^{59}\text{Co}(n,\alpha)$ によって生じる多量の ^{60}Co のために、その化学分離操作や安全取扱の上において困難を含んでいる。又 ^{59}Fe (Fe) の Enriched Isotope を使つての ^{59}Fe (Fe) の製造も行われているが、その Target である Enriched Isotope が高価のため一般性を欠いている。もう一つの方法として近時、特に盛んに種々の R.I. 製造に應用研究されている、ホットアトム効果の利用方法があるが、これに關しては、フェロシアン化鉄化合物の原子炉照射が古くから研究されている。その欠点は、前二者に比して品質の点ではるかに劣るといふことである。そこで我々は、この欠点が何に起因するかを見定めながら、この方法を究極させる事を試みた。すでに日本化学会第 21 年會に報告したように、色々な Target 物質を用いて、照射條件(照射設備及び時間)を変えて、その比放射能の変化を見て来たが、種々の要因が重なり合つて、収率及び比放射能に著しい差違が現われる事が判つた。中でも照射中における熱及びγ線の影響は、特に重要な Factor となつてゐる事を、つきとめたので今回は、この熱の影響を減く方法として、ドライアイス温度照射を照射時間を変えて行つたので、こゝに報告する。

2) 方法

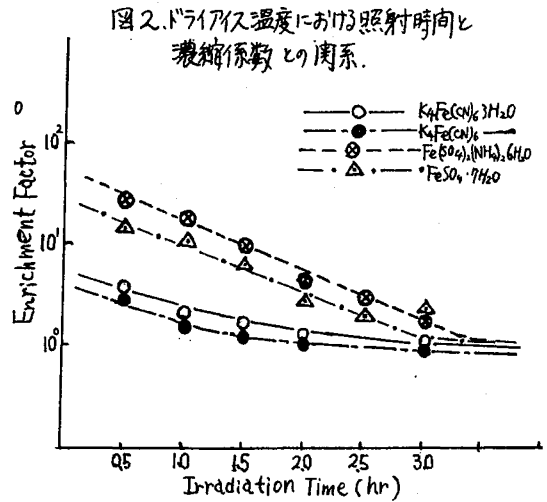
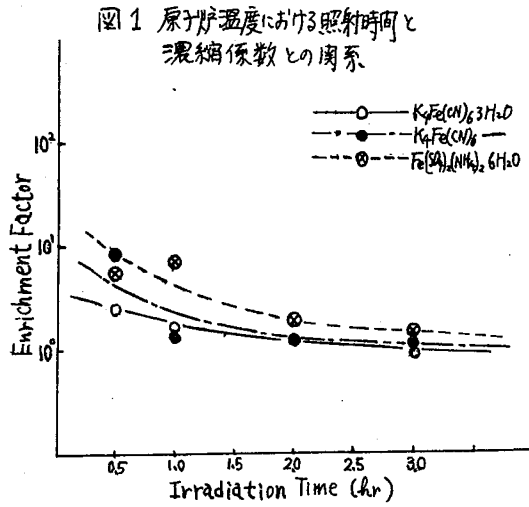
i) Target 今回は比較的熱及びγ線に強いと思われた鉄二価化合物の中、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, フタロシアニン鉄等について照射を行った。

ii) 照射方法 Target 物質をアルミ箔で包み、なるべく空気を排除してシールし、ドライアイスとともに照射カプセルに詰め照射を行った。照射設備は KUR ニューマチックキューブ No. 1 及び No. 3 で、30 分かつた時間の内で時間を変えて照射した。

iii) 分離及び測定 ホットアトム効果によって生じる原子価の変化又は、反跳効果によって生じた $^{59}\text{Fe}^{3+}$ を Target 物質から効率よく分離するのであるが、 Fe^{3+} と Fe^{2+} との間の交換反応速度が速いため、すみやかに分離する事が要求される。この分離條件の検討は前報にも報じてあるように、 0°C 0.5N-HClO₄ 溶液に Target 物質を溶かして、すみやかに酢酸ナトリウム緩衝溶液で $\text{pH} \approx 4.5$ に調整し、α-D-ジピリジル溶液を加えて、Target の Fe^{2+} イオンと錯塩を作らせ、さらに Al^{3+} の担体を加えて $\text{pH} \approx 8$ にして、ホットアトム効果で生じた $^{59}\text{Fe}^{3+}$ を共沈させ遠心分離し、Target からの分離を行った。分離した Al 共沈物の放射能及び Fe^{59} の量を測定する事によって比放射能を求めた。

3) 結果

前報でも判るように原子炉温度にて照射した場合は、熱及びγ線による Target の分解と、サーマルアニーリングの相乗作用によって照射時間が長くなるに従って急速に、比放射能が減少していった。(図1)



しかるにドライアイス温度照射を行った結果では、 $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ に関しては、あまり差違が認められなかったが、その他の Target では、1オーダほど比放射能が高くなり、又時間と、ともに比放射能の減少する割合も少なくなつて来ている。(図2)

しかし比放射能の減少傾向は、以前として同じで熱以外のγ線による影響が重要な factor としてあるのでわなにかと思われる。というのわ $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ に関しては、あまり熱に影響されていなくて、むしろγ線のみが分解に寄与してゐるようである。そこで現在このγ線の影響を調べるため、γ線照射を行つて検討を加へる事を試みてゐる。

特別講演



