(85>森 ・垣花 ・畑:ジルづニウムとイオン交換体との反応1263
3・3ピリジン抽出によるテクネチウムの分離
多量のモリブデン,あるいは多量の塩が存在すれば蒸留が円滑
に行なわれないので,ピリジン抽出法によってテクネチウムをあ
らかじめ分離する方法を検討した。この操作は種々の酸からの過
テクネチウム酸HTcO,の分離の意味をも持っている。
試料を4N水酸化ナトリウム溶液とし,その10mlをあらか
じめ4N水酸化ナトリウム溶液と平衡に達せしめたピリジン5
mlと1分闘ふりまぜ,両層の放射能を測定した。
表3に示すように,テクネチウムは90%以上抽出される。し
かしこれはテクネチウムが完全に7価(TcOぺ)として存在して
いる場合で,酸化が不完全であれば抽出率はいちじるしく低下す
る◎
テクネチウムの酸化は,蒸留によるかあるいは硝酸と加熱すれ
ば,定量的に進行する。
同一条件でモリブデン,ルテニウムが一部抽出されるが,65Zn,
eoSr-90Y,13℃s」3?Ba,i44Ce-i4Prなどの放射性核種よりは,
>104の汚染除去係数でテクネチウムは分離される。その他
Cl-,SO42-,NOバは抽出されないが,CIOべはテクネチウム
表3テクネチウムのピリジン抽出
Tc添加量:12210cpm
TcpyrTcNaOH
実験番号
(cp憩)(%)(cpm)(%)
11121092.09858.05
21141593,51026w"8.40
31105691.59428.70
とともに一部抽出される。
4結論
結論として,テクネチウムの分離法としては,以下に述べる方
法がよいと考える。
試料に濃硝酸を加え,逆流冷却器をつけて加熱し,テクネチウ
ムを7価に酸化する。器内の溶液を4N水酸化ナトリウム溶液と
しピリジンで抽出をくりかえし,ピリジン層を湯浴上で蒸発させ
る。ついで残留物について硝酸添加法によって蒸留法を適用しテ
クネチウムを蒸留する。この場合レニウムとルテニウムは分離が
完全でないが,レニウムは9N塩酸溶液より硫化物として沈殿さ
せてテクネチウムと分離することができ2),一方ルテニウムは第
一スズイオンで還元してから,チオシアン化カリウムを加えてエ
ーテルで抽出すればテクネチウムのみが有機層にうつるから分離
可能である。
本研究を行なうに際し,斎藤一夫博士をはじめとする東京大学
原子核研究所所員ならびに御協力下さった京都府立大学物理学教
室青木敦,兵庫農科大学物理学教室高沢一徳の諸氏に深甚の謝
意を表する。核物理学的研究については,他の機会に発表する予
定である。
なお,本研究は東京大学原子核研究所共同利用研究費ならびに
文部省科学研究費によって行なうことができた。付記して謝意を
表する。
(1959年,第3回放射化学討論会講演)
2) C. L. Rulfo, W. W. Meinke, J. Am. Chem. Soc. 74, 235 (1952).
ジルコニウムとイオン交換体との反応
(昭和35年2月23日受理)
森芳弘 †・垣花秀武 †・畑晋 ††
ジルコニウムと陽イオン交換体との反応に対する温度と,交換体の架橋度の影響を調査した。H形陽イオン交換体をカラムと
し,これに1N硝酸1lにZrOSO4 10gを溶解した溶液を流下してZr形樹脂をつくったところ,Zr1原子あたりの最大電価
はDowex50-X1は3.3,-X8は2.5,-X16は4.1,最小電価は-X1は0.39,-X8は1.24,-X16は1.51であった。ま
た使用した樹脂のうち分配係数Kdに対する造錯剤の種類,温度の変化の影響が,Dowex50-X1ではあまり見られないが,
Dowex50-X8,-X16では相当大きなKdの変化がある。またKdの価はこの3種の樹脂のうちDowex50-X8が最小であった。
1緒言
イオン交換体を用いて,ジルコニウムとハフニウムを分離する
試みはすでに数多くなされている。それらの研究では展開液とし
て壌酸1)s),硫酸2),塩酸とフッ化水素酸の混合溶液3)6),硝酸と
クエン酸)の混合溶液などがそれぞれ用いられており,その他に
† 東京工業大学原子炉研究施設,東京都目黒区
†† 防衛大学校化学教室,横須賀市
1) G. T. Seaborg, K. Street, Jr., J. Am. Chem. Soc. 70, 4268(1948).
2) B. A. Lister, J. Chem. Soc. 1951, 3123.
3) W. Forsling, Ark. Kern. 5, 503 (1953).
4) J. T. Benedict, W. C. Schumb, C. D. Coryell, J. Am. Chem.
 Soc. 76, 2036 (1954).
5) K. A. Kraus, G. E. Moore, ibid. 71, 3263 (1949).
6) E. H. Huffman, R. C. Lilly, ibid. 71, 4147 (1949).
シュウ酸),酒石酸4),過塩素酸2)などが検討されている。展開
液,あるいは溶離液として用いられているものは,いずれもジル
コニウム,ハフニウムと錯化合物を形成してイオン交換体よりジ
ルコニウムを溶離するものと考えられる。一方錯化合物を形成し
ない過堰素酸によるイオン交換体からのジルコニウムの溶離は相
当困難2)であり,ジルコニウム,ハフニウムの分離効果は見られ
ない。すなわち,いままでに行なわれた研究から,イオン交換体
によるジルコニウム,ハフニウムの分離はイオン交換体のジルコ
ニウム・ ハフニウムに対する吸着力の差によるのではなく,おも
にジルコニウム・ ハフニウムの錯塩の水溶液申の安定度の差によ
るものと考えられる。
三般に錯化合物の安定度は温度の変化により変化する
。上述し
たように酸基によってつくられるジルコニウム,、ハフニウムの錯

12641ヨ本化学雑誌第81巻第8号(1960)(86)
化合物も当然温度変化によりその安定度は変化するものと考えら
れる。したがって,イオン交換体からのジルコニウム,ハフニウ
ムの溶離は温度によって変化し,それはイオン交換体へのジルコ
ニウム,ハフニウムイオンの吸着性の温度変化も含めたものとし
て,Kdの温度変化となって現われるものと期待される。そこで,
この実験においてわれわれはジルコニウムとハフニウムをイオン
交換体を用いて分離する場合,温度がどのような影響を持つかを
調査する第一段階としてジルコニウムのKdが温度によりいかに
変化するかを,異なる架橋度をもつ3種類の強酸性陽イオン交換
樹脂Dowex50-X1,-X8,-X16を用い,数種のジルコニウム
の造錯剤についてしらべた。
2実験
2.1ジルコニウム形樹脂の製造*1
使用したイオン交換体は,Dowex50-X1,-X8,-X16で50
～100メッシュのものをそれぞれ約50ccをと、り,鷹径3cmの
カラムをつくり,常法にしたがって再生洗浄してH形とする。つ
ぎに1N硝酸を流下し,樹脂の周囲を1N硝酸で満たす。これ
にZrOSO4*2の10gを1N硝酸11に溶解した溶液をカラム
に1cc/minの速度でとおしジルコニウム形とする。このときジ
ルコニウムの硝酸溶液の滴下は流入液と流出液とが同じ濃度とな
るまで行なった(平衡に達するまでのジルコニウム硝酸溶液の使
用量は,Dowex50-X8,-X16では約41であり一Xlにおい
ては約81である)。っぎに1N硝酸約250ccを早い流速で滴
下し,最後に水洗を早い速度で行ない,カラムの出口からアス
ピレーターで吸引して,カラム中の水を除去し,これをシャーレ
にとって送風乾燥器中,または赤外線電球下で60PCで乾燥し
た。以上の方法で製造されたDowex50-X8のジルコニウム形
のもののジルコニウム含量は樹脂の1ミリ当量につき,ZrO2と
して第1回49.4mg(0.40mmol),2回49・5mg(O・40mmol)
であって,この方法によりジルコニウム含量一定の樹脂がつねに
得られるものと考えられる。同様にDowex50-X1は0・30mmol・
Dowex50-X16はO.24mmo1である(表1におけるb/E)。
もし,ジルコニウムのイオン種のみによって樹脂の交換基が飽和
していると考えれば,ジルコニウムイオン種あジルコニウム原子
1個あたりの平均電荷(Zi)は一X1,-X8,一一X16につきそれ
ぞれ前述の数の逆数,3。3,2.5,4.1となる。しかし実際には水
素イオンも混在しているものと考えられるからジルコニウムのイ
オン価はこの値より低いものとなる。
2.2樹脂内におけるジルコニウムの電荷の変化
ジルコニウムの溶液中での存在状態は,その環境によりいろい
ろと異なり,酸性水溶液中においても種々なるジルコニウムのイ
オン種が共存していることが認められているり～10)。したがって
イオン交換樹脂に対する吸着状態も樹脂の交換基の種類,架橋度
の差異によって異なることが予想され,また樹脂内での加水分解
などによる変化も予想される。われわれはこの実験で使用したタ
Dowex50-X1,-X8,-X16について,2.1の方法で製造されたジ
・1Seab・rgらは過塩素酸中で ・・'ッチ法によりジ・y=ニウムを樹脂に吸着させ
ている.
*2K2ZrF6の形で分別結晶を行ない精製したものからつくった ・
7) B. A. Lister, L. A. McDonald, J. Chem. Soc. 1952, 4315.
8) J. Z. Abbin, U. S. Atomic Energy. Comm. UCRL-2268, 13 (1953).
9) A. S. Solovkin, Zhur. Neorg. Khim. 2, 611 (1957).
10) V. I. Paramonova, ibid. 3, 212 (1958).
ルコニウム形樹脂内におけるジルコニウムの存在状態を調べた。
乾燥したジルコニウム形樹脂1gを取り,これを水中で膨潤さ
せカラムをっくる。これに0.1N食歴溶液の十分星を流下して流
出液中の水素イオンの量を中和滴定により決定する*3(このH+
の量をameqとして表1に記す)。つぎに水洗して,3N硫酸で
樹脂中のジルコニウムを溶出させ,その量を重量法によりZrO2
として決定する(bm=mo1として表1に記す)。つぎに水洗して
0.1N食塩溶液を使用して交換容量(Emeq>を決定する。これ
らの値から以上の操作後のジルコニウム1原子あたりの平均電荷
数(Zのは次式から求めることができる。
ジルコニウム1原子あたりの電荷Z2-(E-a)meq/bすなわ
ち,-X1はO.39,-X8は1.24,-X16は1.51である。この
恒はジルコニウムが樹脂内で加水分解を起していることを示すも
ので,加水分解が上記の α,∂値測定操作中に起ることが予想され
る。したがって最初に交換吸着された際のジルコニウムイオンの
みかけの平均電価はこれらのZ2の価より大と考えるべきであ
る。
表1
αbEE-az2b/Eのz,
D0wex50-X12.190。7462.4820.2920.3920.303.3
D0wex50-X81.701.3523.371,671。240.402.5
Dowex50-X162.781.0154.20?1.431.510.244.1
注 α)樹脂1meqあたりのジルコニウムのmo1数を示す.
2。3Kdと温度と架橋度
21の方法で製造されたジルコニウム形陽イオン交換樹脂を,
D0wex50-XlはO.59ずつ,Dowex50-X8,-X16は1gず
つ,それぞれ正確に分取する。この任意の1gをとって交換容量
と吸着されているジルコニウムの量を決定した。つぎにジルコニ
ウム形樹脂1gを50ccの錯塩形成剤溶液(3N塩酸,3N硝酸,
1N硫酸,O.5N硝酸一〇.5m01〃 酒石酸,O.5N硝酸一〇.5mol/
1シュウ酸,O.5N硝酸一〇.5mol〃 クエン酸の6種類)ととも
に一一定温度(30。,50。,80。C>にたもたれた恒温槽内で連続6時
聞ふりまぜて平衡に達せしめる。
つぎに図1に示したような特種なピペットを用いて各漏度のま
A檀
湿～
櫓a
BD
c
△b・ ・
A:`グラスウール,CをふさぎBから吸引し,液がDまで来
たときにCを開きBからの吸引を止める.その後はaの液が
サイフォンによりbに落ちる.
図1特製ピペット
総この操作でジルコニウムの溶出は見られない.

(87) 森 ・垣花 ・畑=ジルコニウムとイオン交換体との反応 1265
ま樹脂と溶液とを分離して溶液部分だけを取り出す。この溶液の
一部を使用してその酸濃度を標準の0・1N水酸化バリウムで滴定
して決め,他の一部を使用してジルコニウム濃度を決定した。ジ
ルコニウム濃度の決定においては,3N塩酸,3N硝酸,1N硫
酸,1N硝酸,O・5mol〃 硝酸一〇・5mol〃 シュウ酸については
アンモニアにより水酸化物として沈殿させて磁製ルツボで焼成
し,酸化物として秤量し,O・5N硝酸一〇.5mo1〃 クエン酸,・0。5N
硝酸一〇.5m◎1/1酒石酸についてはクペロンを使用して沈殿させ
磁製ルツボで焼成し酸化物として秤量した ◇ 以上の実験から次式
によりKdを算出したe
Kd=(ZrO2)R/(ZrO2)s
=(A-b>/b÷50/E
(ZrO21R:樹脂1meq中のZrO2の量(9>
(ZrO2)s:溶液1cc中のZrO2の量(g)
A:平衡前の樹脂内のZrO2(g)
、b:平衡後の溶液50cc申のZrO2(9)
E:使用した樹脂の交換容量(meq>蘇
なお,実験において,乾燥樹脂の投入,、あるいは長時問の連続ふ
りまぜ中におけるごくわずかの水分の出入などが予想され,これ
による溶液体積の変化が考えられるので,・ 倫の計算にあたって
は平衡前の酸濃度と平衡後の酸濃度から補正を加えた。以上の実
験結果は図2(Dowex50-X1),図3(Dowex50-X8),図4
(Dowex50-X16)にそれぞれ示した。
窩
100
10
1
0.1
一_研
＼一_
、
305080
温度(。C)
●:塩酸,○:硝酸,▽:酒石酸,×;硫酸,
口:クエン酸,△:シュウ酸
図3Dowex50-X8
慧逗
/00
10
1
30 50 80
温度(。C)
●:塩酸,○:硝酸,□:クエン酸,×:硫酸,
△:シュウ酸,▽:酒石酸
図2Dowex50-X1
3結果とその考察
憶蜜
00
10
1
α ノ
乳
/
へ
表1において,Ziの項におけるDowex50-X1,-X8,-X16
の各価はおたがいに相当の違いが見られる。これは各樹脂がその
網目構造にしたがって,おのおの独自なジルコニウムイオン種を
溶液中から撰択捕捉した結果であると考えられる。ジルコニウム
イオンと樹脂との反応はジルコニウムイオンに各種のものがある
ので一般に次式で表わされる。
305080
温度(。C)
●:塩酸,○:硝酸,×:硫酸,▽:酒石酸,
△:シュウ酸,口:クエン酸
図4Dowex50-X16
(4P一のRH+[Zrp(X)q](幾 ρ一の ÷ ご
R(羨P一の[Zr♪(X)9]十(4ρ_のH÷ (1)

1266日本化学雑誌第8・ 巻第8号(196・)(88)
(ただしRは陽イオン交換樹脂,XはNO3またはOH,Pは1
以上の整数,qは0以上の整数)
D0wex50-X16のZiが4 ・1であることは,その架橋度が大
であることと考え合わせると(1)式において,P-1,q=Oの
場合,すなわち
4RH十Zr4+冒R4Zr+4H+(2)
なる反応がおもなもので,大部分のジルコニウムがもっとも小さ
いジルコニウムイオン種であるZr4+の形で陽イオン交換樹脂に
とられており・ ほとんどすべての交換基がZr4+によって占めら
れていることを示すものと考えられる。
Dowex50-X1・-X8における乙の価は4以下であるが,こ
れは加水分解したジルコニウム種,たとえばZrO2÷,Zr2032+?)
あるいはZr3(OH)48+,Zr4(OH)s8÷,Zr3(OH)s7+8)など,また
は硝酸イオンと結合したジルコニウム種,たとえばZr(NO3)3+,
Zr(NO3)22+9)などのようにジルコニウムのみかけの電荷が4以
下のものが一部捕捉されていると考えるべきであろう。-X8に
おいては,その架橋度が一X16よりも小であるが,なお網日は小
さく,したがって加水分解イオンのあるもの,たとえばZrO2+,
Zr2032+のようなものが捕捉され,Z1の価が2.5となったもの
と考えられる。一方,-X1においてはその網目が大きく緊張が
弱いため,溶液中から加水分解イオンのみならず水素イオンを吸
着するためZ・ の価は一X8,-X16の中間となったものと思われ
る。
つぎに表1におけるZ2の価は一般にZ1より小さくなってい
るが,これは実験2.2における操作のため,樹脂内のジルコニウ
ム種が加水分解した結果と認められる。またZ2の価は樹脂の架
橋度の増加とともに大きくなっており,架橋度の大きなものほど
樹脂内に小さ～・ジルコニウムイオン種が多く存在することを示
す。
図2はDowex50-X1を用いた場合のKdを温度に対して表
示したものである。この図においては,いずれの酸の場合でも
50。CにおけるKdを最大としたゆるやかな変化を示している。
図3はDowex50-・X8を用いた場合のKdを温度に対して表
示したものである。この図においては各酸のKdの間には明らか
に差異が認められ,温度変化も塩酸,硝酸の場合は温度とともに
魚は増大し,酒石酸,硫酸,クエン酸,シュウ酸の場合は温度
とともにKdは減少している。
図4はDowex50-X16を用いた場合のKdを温度に対して表
示したものである。この図においては,硫酸の場合を除き,Kdの
変化の様相はまったくDowex50-X8の場合と同様である。
図2,3,4を比較すると,Kdの価はD0wex50-X16,Dowex
50-X1にくらべてDowex50-X8の場合が一般に小さい。ま
た,藩異なった酸に対する飾の差と濁の温度変化はいずれも
D0wex50-X1の場合がもっとも小さく,D0wex50-X8と
D0wex50-X16は同程度である。すなわち以上3種の樹脂のう
ちDowex50-X8がKdは最小であるからジルコニウムを一番
溶離しやすいことがわかる。しかも異なった酸に対するKdの差
および温度変化の差がDowex50-X16と同程度に大きいので,
ジルコニウム,ハフニウムを分離する場合には以上3種の樹脂の
うちでDowex50-X8がもっとも有効な結果をもたらすであろ
うと考えられる◎
(1956年10月,錯塩化学討論会講演)
滴下水銀電極におけるガドリニウム,ジスプロシウム,ホルミウム
およびエルビウムの還元
(昭和35年3月2日受理 〉
岩瀬秋雄†
滴下水銀電極を用いて得られる電流-電位曲線からガドリニウム,ジスプロシウム,ホルミウムおよびエルビウムの各イオン(III)
の還元電子数ならびに電流-電位曲線に対するPHの影響について検討した。
支持電解質として塩化リチウム(O.1mo1/l)を用い,さらにゼラチンを加え(0.01%),復極剤の濃度を約10-4～10-3mol/
1,PHを約2～5の領域で変えて電流-電位曲線を測定した結果,以下のことが明らかとなった。
各イオンの還元波はすべて水素波と分離して約-1.8Vvs.SCEにあらわれる。そしてPurushottamらによる第2波は観
察されないが,約-1.98V付近に頂点電位を有する極大波をともなう。また還元波の半波電位は溶液のPHに依存し,PH約
2～5の領域では,その上昇にともなってより陽電位に移動すると同時に,電極反応は可逆から準可逆,さらに非可逆的な反応に
変化するものと考えられる。
限界電流については水銀圧ならびに温度効果から拡散律速性が認められ,各イオンの拡散電流定数は,拡散係数と11kovi?式か
ら算出した理論的な拡散電流定数(還元電子数を3と仮定して計算した)によく一致する。したがってこれらはすべてR3+→RO
還元にもとづく波と推定される。
各イオンの半波電位は,同一条件下においてほぼ等しい値をとり,半波電位と標準単極電位の差は,原子番号が増加するにした
がって減少することを認めた。
1緒言
ガドリニウム,ジスプロシウム,ホルミウムおよびエルビウム
† 山形大学文理学部,山形市小白川町
のポーラログラフによる研究は,すでにN0ddack1),Glockler2♪
1) A. Brukl, W. Noddack, Z. Angew. Chem. 49 , 533 (1936); 50,
 362 (1937).
2) S. W. Rabideau, G. Glockler, J. Am. Chem. Soc. 70, 1342(1948)