

紹 介

人工放射能の化学への應用 (其二)

水 渡 英 二*

〔VI〕 人工放射性元素の化学への應用

1. 交換反應
2. 反應機構の研究
3. 高エネルギー原子の反應

(A) 中性子捕獲(α, γ 反應)により
生ずる高エネルギー原子の反
應

(B) 異性核轉移により生ずる高エネ

ルギー原子の反應

4. 極く低濃度の物質の舉動
5. 分析化学
6. 稀有元素の化学的性質
7. 自己擴散過程
8. 放射性炭素による實驗

前々號(本誌16巻, 紹介1—17頁)に於て人工放射能の一般的性質, 檢出法並
びに人工放射性元素の生成反應及び分離濃縮法等に關して記した。今回は人工放
射能の化学へ應用された事例に就て述べる。

〔VII〕 人工放射性元素の化学への應用

天然放射性元素が指示劑(indicator)即ち追跡手(tracer)として物理的或ひは化学的研究に
廣く用ひられてゐる事はよく知られてゐる。それに關する問題並びにその方法は Hahn⁹²⁾,
Paneth,⁹³⁾ Hevesy 及 Paneth¹⁰⁰⁾等の著書に記述されてをり, Curie,¹⁰¹⁾ Meyer 及 Schweidler¹⁰²⁾
等の書物にも論じてある。勿論, かいある研究は天然に放射性同位體として存在する極く少數の
元素に限られてゐる。即ち鉛(ThB), 銻鉛(ThC), クリウム(ThC')の如き放射性にしてしか
も安定な元素が特にかいある研究に適するものである。一方, “記號附けられた原子”(tagging
of atom)の他のものとして分離された(不活性な)同位元素, 例へば水素, 炭素, 窒素, 酸素等
が用ひられてゐる。この方法は分離され得る同位體を二個以上有する元素にはすべて應
用され得る筈にて, 既に多數の問題の解決に用ひられてゐる。これに關しては千谷氏,¹⁰³⁾ Reitz¹⁰⁴⁾
等の綜説がある。

前號(其一)に於て述べた如く最近非常に多數の人工放射性元素が發見されたので, 放射性
指示法を天然放射性元素に限らず人工放射性元素にも擴張し得る様になつた。しかも各元素
には少くとも一個の放射性同位體が存在するから, 殆んどすべての元素に就て應用し得べき
である。しかしその操作に充分な半減期を有する事が必要であるから, この理由から實際に
は一部の元素に限られてゐる。尚, 人工放射性元素を用ひる指示法は化学のみならず, 生理
學, 動物學, 植物學, 醫學等既に廣く應用されてゐる。

1. 交 換 反 應

人工放射性元素を指示劑として用ひるものゝ内, 最も多く研究されてゐるものは交換反應で
ある。放射性元素を用ふる交換反應の實驗は Hevesy 一派¹⁰⁵⁾に始まる。彼等の用ひた放射性

* 京都帝國大學理學部化学教室

元素は天然のもので、例へば鉛の同位體 ThB を用ひて硝酸鉛と鹽化鉛の水溶液中に於ける鉛原子の交換や醋酸溶液内にて第一醋酸鉛と第二醋酸鉛間の交換等を檢して見せた。交換反應に於ては先づ、問題とする元素の或る原子價狀態又は或る化學的結合狀態にある原子を同一狀態にあるその元素の放射性同位體の添加により記號附ける (labelled)、かゝる放射性元素を混する化合物に放射性同位體を含まない同一元素の他の原子價狀態又は化合狀態にある化合物を混合する。混合後再び兩化合物を分離して、後者の中に放射能の存在する事より兩化合物間にその元素の原子交換の起つたのを知るのである。完全な交換が起る場合には、分離後の兩化合物への放射能の分配が兩化合物に於けるその元素の比と等しい、即ち同一の比活性度となる。すべて交換反應は一次可逆反應にて、反應物質の化學組成は變らない。

次に述べる如く交換反應の實驗により結合の種類及び強さ、それに對する溶媒作用、イオン又は化合物の反應性及び構造、並びに反應の機構の追究がなされてゐる。尚、種々の化合物に放射性原子を挿入するよき方法として屢々用ひられる。

A) 放射性ハロゲン (Cl^{38} , $\text{Br}^{80,82}$, I^{128}) による實驗

指示劑として放射性鹽素 Cl^{38} (37分)、臭素 Br^{80} (4.4時間)、 Br^{82} (3.4時間) 及び沃素 I^{128} (25分) が用ひられてゐる*。

a) ハロゲン-ハロゲン・イオン間の交換(溶液相)。

水溶液中のハロゲンとそれに相當するハライド(ハロゲン・イオン)間の熱交換は室溫に於て非常に速かにて、殆んど瞬時に起る事が證明されてゐる。Long 及 Olson¹⁰⁶⁾ は放射性鹽素と鹽素イオンとの交換が酸性水溶液中にて瞬時に起る事を示した。Halford¹⁰⁷⁾ はそれらの結果より 1M-Cl^- に對して交換の半減期は 10^{-4} 秒以下であると述べてゐる。Roginsky 及 Gopstein⁷⁷⁾, Dodson 及 Fowler¹⁰⁸⁾ は水溶液中の臭素・臭化物間の Br 交換を、Hull, Shiflett 及 Lind¹⁰⁹⁾, Juliusberger, Topley 及 Weiss¹¹⁰⁾, Dodson 及 Fowler¹⁰⁹⁾ は沃素・沃化物間の I 交換に就いて實驗した。何れも非常に速かにて、Dodson 等は酸性溶液にて60秒以内に終ると報告してゐる。又、Topley 及 Weiss に依れば四鹽化炭素溶液中での臭素・臭化水素間の Br 交換 ($\text{BrBr}^* + \text{HBr} \rightleftharpoons \text{Br}_2 + \text{HBr}^*$) も室溫にても速かであり、Libby に依ればペンタン溶液中での沃素・三沃化アンチモン間の I 交換が 37°C で 20 分以内に終ると述べてゐる。

b) ハロゲン-ハライド間の交換(氣・固相)

Brejneva, Roginsky 及 Schilinsky¹¹¹⁾ は固體の臭化アルミニウム (Al_2Br_6) と氣體の臭素又は臭化水素間の Br 交換が室溫にて 10 分以内に完全に起る事を報告してゐる。Roginsky 及 Gopstein⁷⁷⁾ は固體の臭化銅と臭素瓦斯間の交換反應を檢し、臭化銅の二つの Br 原子の反應性の異なる事を見出した。Koltzoff 及 O'Brien¹¹²⁾ に依れば、臭化銀と臭素瓦斯間の Br 交換は室溫にて 100 分で約半分以上に起る。

* 主として、ハロゲン原子に中性子を照射して (n, γ) 反應により生成する。鹽素の場合、安定同位體は Cl^{35} と Cl^{37} にてその存在比は 75.4:24.6 であり、 Cl^{35} (n, γ) Cl^{36} 及び Cl^{37} (n, γ) Cl^{38} により放射性の Cl^{36} , Cl^{38} を生ずるが、 Cl^{36} の半減期は 1 年以上の爲 Cl^{38} (半減期 37 分) のみを用ひられる事になる。臭素の場合、安定同位體は Br^{79} と Br^{81} (存在比 50.6:49.4) にて、放射性の Br^{80} (4.4時間) と Br^{82} (3.4時間) を生ず。この兩者が用ひられる。尚、 Br^{80} (4.4時間) には核異性體 Br^{80} (18分) が存在す。沃素の安定同位體は I^{127} のみであり、放射性の I^{128} (25分) のみを生ず。

c) ハロゲン-ハロゲン化銀間の交換 (液固相)

Kolthoff 及 O'Brien¹³⁹⁾ は放射性 Br^{80} (4.4時間) を用ひて臭化エチルに溶けた臭素と固体の臭化銀間の交換を研究した。新しい臭化銀では室温で数時間で完全に交換し、その交換速度は沈澱の熟成時間と共に減少し、遂に交換を起さなくなる。又、放射性 I^{131} (25分) と新しい沃化銀との交換を測定した。同様に Kolthoff 及 Yutzy¹⁴¹⁾ は鹽素イオンと鹽化銀間、Kolthoff 及 O'Brien¹⁴⁰⁾、Polessitoky¹⁴⁵⁾ は水溶液中の臭素イオンと臭化銀間の交換を測定した。これらの實驗は沈澱の熟成速度の決定に用ひられるが、この問題は Kolthoff 一派により以前より天然放射性元素に就いて行はれてゐる。

d) ハロゲン-ハロゲン酸間の交換 (溶液相)

Hull, Shillet 及 Lind¹⁰⁹⁾ に依れば 1N-硫酸々性溶液では沃素・沃素酸間の I 交換は早くなかつた。Libby¹¹⁴⁾ は酸性又はアルカリ性溶液に於ける過鹽素酸イオンと鹽素酸イオン、鹽素イオン及び鹽素間の交換を検し、室温に於ける反應時間はかなり長い事を見た。例へば、1M-NaCl; 2M- H_2SO_4 溶液にて ClO_3^- と Cl^* (放射性鹽素) との交換反應の 1/2 反應時間は 95 分である。又、彼は臭素・臭素酸鹽間、沃素・沃素酸鹽間の交換を検し、その速度はハロゲン酸イオンの普通の反應性に一致する事を示した。尙、Polessitsky¹¹⁵⁾ は臭化物・臭素酸鹽間、沃化物・沃素酸鹽間には 100°C にて数時間後も交換の起らぬ事を述べてゐる。

e) ハロゲン-有機ハライド間の交換

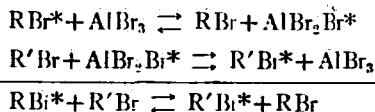
イオン化しないアルキル・ハライドと遊離ハロゲン又はハライド・イオンとの間の熱交換は室温では殆んど起らない。かゝる觀察の最初のものは Szilard 及 Chalmers⁷⁹⁾ により、沃化エチル、プロモホルムに就いて見出された。即ち、この性質を利用して中性子を照射して遊離した活性なハロゲン原子をハライド銀として濃縮する事に成功したのである。沃化メチル或ひは沃化エチルと沃素との交換は $90-100^\circ\text{C}$ にて 15 分後に於てすら起らない¹⁰⁹⁾。然しながら、この種の交換も或る種の溶媒中では起るものである。McKay¹¹⁶⁾ 及び Juliusberger 等¹¹⁹⁾ に依れば、エチル・アルコール、アセトン及びアミル・アルコール中では沃化メチルと沃化物との間で速かに (1-2 分) に交換が起る。しかしエチル・アルコール中の沃化エチル、沃化プロピル、沃化イソプロピル、沃化メチレン及びアセトン中のヨードホルムと沃化物間の交換は室温にては起らないが、 100°C にて 15 分以内で起る。即ち沃化メチルと他のアルキル・ハライド間には著しい差が認められた。

f) 無機及び有機ハライド間の交換

McKay¹¹⁶⁾ は沃化ヘニル、p-ニトロ・ヨード・ベンゼン及び p-ヨード・アニリンと沃化物との間の I 交換がエチルアルコール中にて 100°C でも起らない事を、Friedmann, Solomon 及 Werthessen¹¹⁷⁾ は臭化ヘニルと臭化ナトリウム間の Br 交換が起らない事を示した。Juliusberger, Topley 及 Weiss¹¹⁸⁾ に依れば、沃化デヘニル・ヨードニウムの陰イオンの沃素のみ水-アルコール溶液内にて室温で交換する。

Brejneva, Roginsky 及 Schilinsky¹¹²⁾ は詳細な研究により非常に反應性の強い臭化アルミニウムは室温に於て適当な溶媒がなくとも或る種の臭化アルキル、臭化ベンゼン及び多臭化アルキルと Br 交換を速かに起し、芳香族の沃化物とも遅いが交換を起す事を見出した。この實驗は臭素・炭素間の結合に重要な知識を與へる。又、沃化アルミニウムと沃化エチル間に速かな交換が起る。従つて放射性のハロゲン化アルミニウムの使用は放射性の有機ハライドの

生成に都合のよい方法である。この放射性のアルミニウム・ハライドは固体のそれと放射性のハロゲン又はハロゲン化水素瓦斯との完全な交換により容易に作られる。更に、たとへ二種の臭化アルキル間に直接の交換が起らない場合でも、臭化アルミニウムが存在すれば次の如き機構により交換が可能となる¹¹⁹⁾。



適当な溶媒がなくとも臭化アルミニウムの存在により二臭化エチレンと臭化エチル、ブロモホルムと臭化エチル、臭化アミルと臭化エチル間の交換が45分で殆んど完了する。

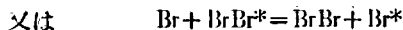
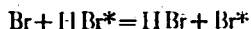
Fairbrother^{120, 121)} は種々の無機ハライド (Al, Sn, Au, Sb, Zn, Cu, As, P, In, K, Ca) と十数種の有機ハライド間の交換反応を検し、交換反応の機構として中間に carbonium ion と complex metal halide ion との生成を考へてゐる。

g) 光化学的交換及び氣相中の交換

Wilson 及 Dickinson¹²²⁾ に依り臭素の熱又は光化学的交換が研究された。四鹽化炭素溶液中に於いて放射性臭素と臭化第一砒素及び臭化第二錫との交換は室温にて速かに (10 分以内) 起る。同一溶媒中での放射性臭素と二臭化エチレン (65分) 及び三鹽化臭素メタン (40分) との間の熱交換は 100°C でも暗黒では起らないが、綠色光により誘導され 76°C にて速かに起る (20分で完全に交換する)。

Grinberg 及 Filinov¹²³⁾ は水溶液中にて臭素イオンが K_2PtBr_4 の四個の臭素及び K_2PtBr_6 の六個の臭素原子と完全に交換する事を示し、各臭素が等價であると述べた。又 Polessitsky¹¹⁵⁾ も K_2HgI_4 の四個の沃素原子の等價なる事を示した。

Brejneva, Roginsky 及 Schilinsky¹¹²⁾ は氣相中での臭素と臭化水素との間の交換が室温にて 15分以内で完全に起る事を放射性臭素を用ひて示した。更に詳細な研究により Liberatore 及 Wiig¹²⁴⁾ はこの交換は2分以内で起る均一反應で光化学的でない事を示した。しかして次の如き臭素原子を含む連鎖機構を提案した。



更に Br^* と臭化水素又は臭素とが同様に反應する。最初の臭素原子は放射性臭素の放射線によるイオン化過程により生ずると考へた。Libby¹²⁵⁾ もその種の速かな交換を観察し、 HBr_3 複合物の生成する二分子反應の機構を考へた。又、彼は氣相中又は乾燥したペンタン中にての沃素と沃化水素間の交換を見た。

Liberatore 及 Wiig¹²⁶⁾ は氣相中の臭化水素と臭化エチルが室温では 500 watt のタングステンランプに9時間照らしても交換しないが、200—300°C に加熱すると速かに交換の起る事を見出し、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br} = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{HBr}$ の平衡により説明してゐる。

B) 放射性炭素 C^{11} (21分) による實驗

Ruben, Norris 及 Nahinsky¹²⁷⁾ は放射性の C^{11} (21分)* を用ひて、氣相中の CO と CO_2 との間に 200°C にて 1.5 時間では交換の起らない事を示した。

* 89 (及び 90) 頁の脚註参照

C) 放射性硫黄 S^{35} (88日) による實驗

Anderson^{127)*} は放射性硫黄 S^{35} (88日) を用ひて、チオ硫黄イオンの二個の硫黄原子の間には交換が起らない事を示した。Voge 及 Libby¹²⁸⁾, Voge^{129)**} も放射性 S^{35} を用ひて水溶液中の種々の形の硫黄間の S 原子交換を研究した。100°C にて多硫化物間に交換(1時間以内)の起る事より、多硫化イオン内の硫黄の等價であるを示した。100°C にて硫化イオンとチオ硫酸イオン間の S 原子の遅い交換(20時間)が起るが、アルカリ性溶液に於ける硫化イオンと硫酸イオン間及びアルカリ又は酸性溶液に於ける亜硫酸イオンと硫酸イオン間の交換は36時間後も殆んど起らない。又、チオ硫酸イオンと亜硫酸イオン間の交換は20°C にて20時間内では起らないが、100°C では1時間以内に一個の S 原子を完全に交換する事などを示した。これらはチオ硫酸内の二個の硫黄原子の等價でないと云ふ上述の Anderson の結果と一致する。氣相中の二酸化硫黄と三酸化硫黄間には交換は起らない。Cooley, Yost 及 McMillan^{130)***} は二硫化炭素中に硫黄を溶かし、その溶液を100°C にて68時間保つても交換の起らない事を示した。Cooley 及 Yost⁹⁷⁾ は鹽化硫黄 (S_2Cl_2) に溶かした硫黄に就いて S 原子交換を250 及び100°C にて測定し活性比熱として33 Kcal を得た。

D) 放射性マンガン Mn^{56} (2.6時間) による實驗

Polissar^{131)†} が最初に放射性マンガン Mn^{56} (2.6時間) を指示剤として水溶液中の種々の原子價状態のマンガンの交換反應を検した。即ち、第一マンガン・イオン (Mn^{++}) と第二マンガン・

S + CCl_4 に中性子を照射し、 S^{35} (88日) を化学的に分離した。

	A	存在比(%)	反應	半減期	
Cl	{	35	75.4	$Cl^{35} (n, \alpha) P^{32}$	14.3日
		37	24.6	$Cl^{35} (n, p) S^{35}$	88日
				$Cl^{35} (n, 2n) Cl^{34}$	33分
				$Cl^{35} (n, \gamma) Cl^{36}$	71年
				$Cl^{37} (n, \gamma) Cl^{38}$	37分
				$Cl^{37} (n, 2n) Cl^{36}$	21分

** 上の方法の外に、硫黄に重陽子を衝撃し、 S^{35} (88日) のみ分離した。

即ち、酸化して硫酸根にし、硫酸根と分けた。

	<i>A</i>	%	反應	半減期	
S	{	32	95	$S^{32} (d, \alpha) P^{30}$	2.5分
		33	0.74	$S^{34} (d, \alpha) P^{32}$	14.3日
		34	4.2	$S^{34} (d, p) S^{35}$	88日
		36	0.016	$S^{35} (d, n) Cl^{35}$	2.8秒
				$S^{34} (d, n) Cl^{34}$	33分

*** 金屬硫化物に重陽子 (4 Mev.) を衝撃し、それを HCl に溶かし、出來た HS_2 を I で飽和した 1N-KI 溶液に通じ、その液より過剰の I を追ひ出し、沈澱として活性な S^{35} (88日) を集めた。

Mn † 金屬マンガんに重陽子 (5.8 Mev.) を55分間衝撃。過鹽素酸と普通の $MnSO_4$ との溶液に溶かす。次の如く、 Mn^{56} のみ生じ、 Mn^{4+} イオンとして溶液中にある。

	A	%	反應	半減期
Mn	55	100	$Mn^{55} (d, p) Mn^{56}$	2.59時間

イオン (Mn^{+++} ; 蓚酸・マンガン複合イオンの形にて存在)間の交換は速かに起るが、過マンガン酸イオンと第一及び第二マンガン・イオン間及び二酸化マンガン(固体)と第一マンガン及び過マンガン酸イオン間には速かな交換は起らない事を見た。Libby¹¹⁰†† はマンガン酸イオンと過マンガン酸イオン間の非常に速かな交換を見出し、その機構として兩イオン間の電子交換を考へた。

E) 放射性磷 P^{32} (14.3日) による實驗

Perrier 及 Segre⁸⁹* は水溶液中の磷酸イオンと次亜磷酸イオン間の交換を検したるに、中性又は酸性溶液にて室温にて10日間、又は $100^{\circ}C$ にて24時間するも交換が起らなかつた。Wilson¹¹²** も酸性又はアルカリ性溶液中の磷酸イオンと亜磷酸イオン間の交換は $25^{\circ}C$ にて26日、 $100^{\circ}C$ にて1日以内にて起らない事を見た。又、次磷酸 ($H_4P_2O_6$) 内の磷原子が等價であれば、磷酸と亜磷酸よりの次磷酸の生成の平衡恒数は $5.6M$ 鹽酸性液、 $25^{\circ}C$ にて 8×10^{-5} (mole⁻¹ liters) 以下である事を示した。Libby¹¹⁰*** は固体又は水溶液中の磷酸鹽に就いて檢し、Hull⁹⁰ はオルソ、ピロ及びメタ磷酸間の交換を検してゐる。

F) 放射性砒素 As^{76} (26時間) による實驗

Wilson 及 Dickinson¹¹³‡ は砒酸イオンと亜砒酸イオン間の交換は酸性及び鹽基性溶液にて $100^{\circ}C$ で3時間後ですら起らない事を示した。Libby¹¹⁰‡‡ も砒酸に就いて實驗してゐる。

G) 放射性鐵 Fe^{59} (47日) による實驗

Kennedy, Ruben 及 Seaborg¹³⁴ は鐵の酸化還元交換を研究し、第一鐵イオンと第二鐵イオン間の交換が $6N$ -鹽酸性溶液、室温にて10秒以内にて起るが、フェロシアン・イオンとフェリシアン・イオン間の交換は弱酸性又は弱鹽基性溶液にて室温で3日後も起らない。第二鐵イオンとフェリシアン・イオン間の交換は起らない。又、プルシアン青及びターンブル青の沈澱

† $KMnO_4$ 溶液に中性子 (200 mg Ra-Be 源よりの) を照射して、遊離する活性な Mn^{56} を濾紙に集める。

反應 $Mn^{55} (n, \gamma) Mn^{56}$ による。

P * 金屬 Mo に重陽子を衝突した時、汚染 (contamination) により生じた P^{32} を利用した。

** 硫黄に重陽子を衝突して放射性硫黄を作る時の副産物として生ずる放射性磷を分離して用いた。即ち、酸化して磷酸として、普通の磷酸を運搬體として加へ、Mg-Am-phosphate として沈澱せしめた。

反應 $S^{34} (d, \alpha) P^{32}$ による。(前頁の脚註**参照)

*** 種々の磷酸溶液に中性子を照射した。

	A	%	反應	半減期
P	31	100	$P^{31} (n, 2n) P^{30}$	2.55分
			$P^{31} (n, \gamma) P^{32}$	14.3日

As ‡ As の純結晶に中性子を2-3日照射して放射性 As を得、それを焼いて酸化物として $1N$ -NaOH に溶かし適当な濃度の溶液とした。

	A	%	反應	半減期
As	75	100	$As^{75} (n, 2n) As^{74}$	16日
			$As^{75} (n, \gamma) As^{76}$	26.8時間

‡‡ 種々の砒素酸(個體又は溶液)に直接中性子を照射した。

中の鉄原子の交換も起らない。

Ruben, Kamen 及 Frenkel⁽¹³⁵⁾ は水溶液中の第二鉄イオンとヘモグロビン第二鉄間及びエチル・アルコール中の第二鉄イオンと第二鉄ヘム (ferriheme) 間の交換は室温にて数週間後も起らない事を見た。これら分子内の鉄はイオン結合である事は帯磁率の測定より解つてゐるから、ポリヒン輪の對稱的な靜電氣力が中心の金屬イオンを強く引き付けてゐると考へられる。

H) 放射性水銀 Hg^{197} (43分) による實驗

Ruben 及 Nahinsky⁽¹³⁶⁾ は水溶液中の第一水銀イオンと第二水銀イオン間の交換は室温にて速かに起る事を示した。

I) 放射性マグネシウム Mg^{27} (10.2分) による實驗

Ruben, Kamen 及 Frenkel⁽¹³⁵⁾ はクロロヒル内のマグネシウム結合の性質を研究した。80% アセトン溶液中のマグネシウム・イオンとクロロヒル a 及び b との間には室温にて40分では交換が起らない。水・アルコール溶液中ではマグネシウム・イオンと 8-水酸化キノリンのマグネシウム化合物との間の交換は室温で容易に起る。

J) 放射性亜鉛及銀による實驗

固相・液相間の交換は A) c) に於ても述べたが, Rollin⁽¹³⁷⁾ は金屬と水溶液中のそのイオン間の交換を研究した。不活性な亜鉛粉末を亜鉛に電陽子衝撃により得た放射性 Zn^{65} を含む鹽化亜鉛溶液と室温にて1時間振つたるにかなりの交換が認められた。又、彼はパラジウムの重陽子 (8 Mev.) 衝撃により得た放射性 Ag^{106} (8.211)** を用ひ、硝子面上の銀鏡と硝酸銀溶液との交換を測定し、その交換は室温にて1—2時間にて10—100原子層に及ぶのを見出した。これは金屬表面上の不規則性に基く局部電解により説明される。尙、Hevesy 及 Biltz⁽¹³⁸⁾ は天然放射性的鉛同位體を用ひ、金屬鉛を鉛鹽溶液との交換を示してゐる。

以上の如く、交換反應は複雑にて正確に一般的な事は云へないが、均一系の交換反應に關しては二三の總括が云へる。異つた他の原子と電子對にて結合してゐる二種の元素を含む二種の分子又はイオン (異つた他の原子と電子對にて結合してゐる化合物) 間のその元素の交換反

Zn * pH5 の ZnCl_2 溶液として用ひた。

	A	%	反應	半減期
Zn	64	50.9	$\text{Zn}^{64} (d, p) \text{Zn}^{65}$	250日
	66	27.3	$\text{Zn}^{66} (d, p) \text{Zn}^{67}$	13.8時間
	67	3.9	$\text{Zn}^{68} (d, p) \text{Zn}^{69}$	57分
	68	17.4	$\text{Zn}^{67} (d, n) \text{Ga}^{67}$	83時間
	70	0.5	$\text{Zn}^{68} (d, n) \text{Ga}^{68}$	68分

Ag ** 衝撃した Pd を王水に溶かし、遷移體を加へ AgCl として沈澱分離した。

Pd	102	0.8	$\text{Pd}^{106,108} (d, p) \text{Pd}^{107,109}$	13時間
	104	9.3	$\text{Pd}^{110} (d, p) \text{Pd}^{111}$	17分
	105	22.6	$\text{Pd}^{106} (d, n) \text{Ag}^{106}$	24.5分
	106	27.2	$\text{Pd}^{106} (d, n) \text{Ag}^{106}$	8.2日
	108	26.8	$\text{Pd}^{111} (d, n) \text{Ag}^{111}$	7.5日
	110	13.5		

應は一般に測定し得る速度を以つては進行しない。但し、交換する原子が平衡状態に達し得る如き可逆反応の場合は例外である。例へば、燐酸イオンと亜燐酸イオン間、硫酸イオンと亜硫酸イオン間、硫黄と二硫化炭素間、沃化物イオンとヨードホルム間等には交換が起らない。しかし、鹽素と鹽素酸イオン間(酸化・還元平衡による)、硝酸鉛と鹽化鉛間(イオン化交換機構の一例)、沃化物イオンと沃素間(對稱的中間物 I_3^- の生成による)等には交換が認められる。上述の均一相交換反應の多くのものは、これら特別な場合の一つとして分類され得る。若し、二個の交換分子がその電荷のみを異にする場合は、他の交換機構即ち電子の一方より他方への轉移が考へられる。例へば、 Fe^{++} と Fe^{+++} 間、 MnO_4^{--} と MnO_4^- 間の交換である。或る種の交換は二個の分子の衝突中に簡単に原子の移動により起る事は疑ひないが、それは中間物生成による交換の特別な場合である。多くの場合に、不安定な中間物の存在が考へられる。

2. 反應機構の研究

人工放射性元素は一般に轉位及び反應機構の研究に有力な道具として用ひられる。次に二三の例を擧げてこの方法にて解き得る問題の種類を示さう。

Hughes, Juliusberger, Mastermann, Topley 及 Weiss⁽¹⁴²⁾ は放射性沃素 (I^{129}) を用ひて、アセトン溶液中の沃素イオンと第二沃化オクチルとの交換速度を注意深く測定した。しかしてその速度が同一條件に於ける沃素イオンによる d-第二沃化オクチルのラセミ化速度と等しい事を示し、Olson 及 Long⁽¹⁴³⁾ の考へた轉化は置換により進行すると云ふ説を直接に證明した。Hughes, Juliusberger, Scott, Topley 及 Weiss⁽¹⁴⁴⁾ は放射性臭素を用ひて同様な方法により臭素イオンの存在に於ける α-臭化ヘニル・エチルのラセミ化は置換により起る事を證した。

Olson, Halford 及 Hornell⁽¹⁴⁵⁾ は放射性鹽素 (Cl^{38}) を用ひて、N-クロロアセタニリドの α-及び p-クロロアセタニリドへの轉位が分子内轉位によつてではなく、鹽素中間物を含む機構によつて進行する事を示した。Long⁽¹⁴⁶⁾ はクロム・蓚酸イオン、 $Cr(C_2O_4)_3^{--}$ のラセミ化がイオン化機構により進行しない事を示し得た。なんとすれば放射性炭素* (C^{14}) を用ひた彼の實驗に於て蓚酸イオンとクロム・蓚酸イオン間の交換は認められなかつた。Eute 及 Johnson⁽¹⁴⁷⁾ は放射性鹽素を用ひて中性溶液内の綠色の鹽化 1:6 = クロロビスエチレン・ジアミノコバルト、1:6- $[Co en_2 Cl_2] Cl$ の重色の 1:2 異性體への内部變移は分子内機構により進行しない事を示した。

以上は有機反應に關するものであるが、物理化學方面の研究を次に擧げる。

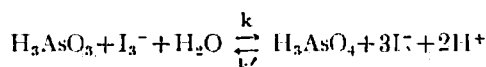
Rollefson 及 Libby⁽¹⁴⁸⁾ は放射性鹽素を用ひて、溶液内の光分解の初期過程に就いて研究した。CCl₄ 中の鹽素の如き理想的な場合でも、光分解により出来る鹽素原子は溶媒と反應しない(室温にて30以内)事を示し、光分解の効率のよいのは解離生成物と溶媒との反應よりも寧ろ初期解離の好効率によると考へた。

長生命の放射性アンチモン、テリリウム、砒素等を用ふれば、自由基の檢出に用ひる Paneth⁽¹⁴⁹⁾ 鏡面法に應用してその感度を高め得る。Leighton 及 Mortenson⁽¹⁵⁰⁾ は既に天然放射性の RaD を用ひ光化學反應中の自由基の檢出に非常に鋭敏な方法として應用した。即ち Pb

* 酸化銅素に高エネルギーの重陽子を衝擊する。B¹¹ (d, n) C¹¹, C¹⁶O₂, C¹⁶O となるがこれを含む酸化銅素を白金ボート上にて 800° に熱し、普通の CO₂ 瓦斯を通じ、放射性炭素を取り出す。

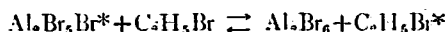
(CH₃)₄ 氣體の紫外線 (2537Å) による光分解の際生ずるメチル基を検出し、更にその際の光量子生成率をも計算した。

Wilson 及 Dickinson⁽¹³⁹⁾ は放射性砒素 (As⁷⁶, 26時間) を用ひて、沃素又は沃素イオンの存在に於ける酸性溶液中の三價の砒酸と五價の砒酸間の交換の反應速度を測定した。即ち、放射性指示法により



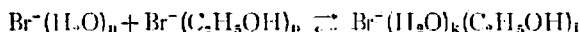
の反應の平衡状態に於ける k と k' を測定し、その値が平衡より遠い場合に得られた値と一致する事を示した。

前節で述べた臭化アルミニウム・有機臭化物間の交換反應の研究により、臭化アルミニウム型の化合物の存在に於けるハロゲン化の機構が明らかにされる。Brejneva, Roginsky 及 Schilinsky⁽¹⁴¹⁾ は二硫化炭素中の臭化アルミニウム・臭化エチル間の交換反應の動力學的研究を詳細に行つた。



この反應速度は測定に都合よく、活性化エネルギーとして 11 Kcal. を得た。しかして AlBr_3 なる中間複合物の生成を含む機構を主張した。

Brejneva, Roginsky 及 Schilinsky⁽¹⁴²⁾ は KBr 又は NaBr を含む水溶液とそれを含むエチル・アルコール溶液とを混じ、放射性臭素 (Br^{80} , Br^{82}) を用ひて臭素イオンの水加物とアルコール加物との交換反應



の速度を測定した。-31°C にて完全な交換には10分以上を要する。かゝる “inter-solvate” 交換反應は引續き Roginsky 及 Tartakovskaja⁽¹⁴³⁾ により行はれた。彼等は臭素イオンと同様鹽素イオン、沃素イオンに就てメチルアルコール-水、アセトン-水、グリセロール-水、グリセロール-アセトン及エチルアルコール-水等の混合溶媒では室温にて緩かな溶媒交換を行ふ事を見た。Roginsky 及 Afanasiev⁽¹⁴⁴⁾ は臭素イオンに就いて水-アセトン混合溶媒を用ひ0.16及32°C にてこの種の交換反應の動力學を研究した。最近、Wahl 及 Seaborg⁽¹⁴⁵⁾ はかゝる交換反應の實驗を繰返したが、その結果は上述とは異なり非常に速かつた。(2分以内)。

Le Roux 及 Sugden⁽¹⁴⁶⁾ は放射性臭素を用ひ、アセトン水溶液中(アセトン90%)の臭素イオンと *n*-臭化ブチルとの交換反應を 0° より 65°C に互り動力學的に詳細に研究し、Elliott 及 Sugden⁽¹⁴⁷⁾ は他の臭化アルキルに就いて行つた。活性化エネルギーとして *n*-ブチル 18.87 ± 0.14, *iso*-ブチル 20.21, *n*-プロピル 18.12, *iso*-プロピル 22.94 Kcal. の値を得た。尚、反應は二分子反應にて酸及び鹽基にて促進されず、二分子反應速度は氣相系の分子衝突説より出される値に一致すると述べてゐる。

Tuck⁽¹⁴⁸⁾ は放射性沃素を用ひ液體二酸化硫黄中の第三沃化ブチルの交換反應をその電解離速度を減少せしめた條件に於て研究した。又、Koskoski, Dodson 及 Fowler⁽¹⁴⁹⁾ は水溶液中に於ける臭素と α -臭化プロピオン酸との交換を動力學的に研究した。

長生命の放射性水素 (H^3) 及び炭素 (C^{14}) を用ひれば、更に種々重要な反應機構の探究に都合がよく、現今二三の實驗が行はれてゐる事を附加してをく。後者に關しての一例は最後の節に述べる。

3. 高エネルギー原子の反應

放射性物質の濃縮法である Szilard-Chalmer 法 (第 IV 章 A. b) の機構及び核異性體分離法の機構を究明せんとしてなされた研究である。それは中性子捕獲 (neutron capture) 又は異性核轉移 (isomeric transition) の結果生ずる非常に大きなエネルギーの原子又は分子の反應及び舉動に関する議論に觸れる。

(A) 中性子捕獲 (n, γ 反應) により生ずる高エネルギー原子の反應

最初 Szilard 及 Chalmers¹⁴⁾ が、中性子捕獲により生じた放射能は適宜な化學的處理にて非常に濃縮し得ると云ひ出した。彼等は微量の沃度を含む沃化エチルに中性子を照射し、發生した放射能の殆んど總てを水にて抽出した。しかもその活性度 (I^{129}) は照射を受けた沃化物の極く一小部分に相當する少量の沃素に集つてゐる。その後、Fermi 一派¹⁵⁾ は中性子を照射したハロゲン化合物より放射性のハライドを、又過マンガン酸カリより放射性の二酸化マンガン (Mn^{56}) を濃縮した。D'Agostino^{15a)} はこれらの反應を詳細に研究し、更に照射されたカコデル酸 $(CH_3)_2AsOOH$ より放射性砒素 (As^{76}) を分離濃縮した。

中性子捕獲 (n, γ 反應) による放射性同位體の生成は 3~6 Mev. の平均エネルギーを有する γ -線の放出を伴ふ。^{160, 161, 162)} かゝる原子核が遅い中性子を捕獲した際、放出される γ -線の運動量 ($h\nu/c$) によりその原子核は反撥 (recoil) される。今、 γ -線のエネルギーを E 、反撥エネルギーを E_a 、原子核の質量を M (水素 H を 1) とすれば、力の保存則により $E_a = 5.33 \times 10^{-10} E^2/M$ (eV) が成立する。 $E = 3-6 \times 10^6$ eV ならば、 $E_a = 50-500$ eV となり、この値は明らかに化學結合エネルギー (數 eV) より大である。* 従つて、反撥を受けた核を含む分子の分裂を起すに充分のエネルギーである。

若し新しく生成された放射性原子が照射を受けた化合物から分離され得る化學的な状態であれば、放射能は被照射化合物よりの放射能の抽出 (extraction) は多く、従つて被照射化合物の放射能の保持 (retention) は少ない。例へば、D'Agostino^{15a)} は鹽素酸ナトリウム又は過鹽素酸ナトリウムの同體又は水溶液に遅い中性子を照射した際、放射性鹽素 (Cl^{38}) は鹽化銀として 100% 抽出し得た。同様に、照射された同體又は中性水溶液の沃素酸ナトリウムによる I^{128} の保持は殆んどなく、又カコデル酸による As^{76} の保持もない。

然しながら、種々の原因により放射能の抽出率は減少せしめられる。新らしく生成した放射性原子と被照射化合物中の不活性な原子との熱交換が考へられる。又、放射性の反撥原子を含む高エネルギーの分子破片 (fragment) が周囲の分子と反應し新しい分子を作るか、又は被照射分子にもどる事も考へられる。かゝる分裂過程とその高エネルギー原子の反應の詳細な研究が一部の學者によりなされてゐる。

Erbacher 及 Philipp⁷⁶⁾ は照射されたハロゲン化アルキル水溶液のベンゼンによる抽出にて

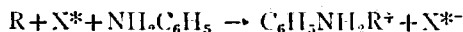
*		E (eV)	E_a (eV)	E_{C-X} (eV)
	Cl	6.2×10^6	585	3.3
	Br	5.1×10^6	175	3.7
	I	4.8×10^6	96	2.0
	Mn	2×10^6	40	

E_{C-X} : 炭素とハロゲン間の結合エネルギー

放射性ハロゲンの分離(水溶液に集る)を研究した。しかし彼等は純粹な分離にのみ興味を持ち、抽出収量の詳細な研究は行はなかつた。

Glückauf 及 Fay⁽¹⁰³⁾ は γ -線反撥により放逐された高エネルギーのハロゲン原子が屢々置換反應を起す事を示した。例へば、照射を受けた一臭化ベンゼン ($C_6H_5 \cdot Br$) より二臭化ベンゼン ($C_6H_4 \cdot Br$) を、沃化メチル (CH_3I) より沃化メチレン (CH_2I_2) を、臭化メチレン (CH_2Br_2) よりプロモホルム ($CHBr_3$) を、プロモホルムより四臭化炭素 (CBr_4) を得た。照射を受けた沃化メチルより沃化メチレン生成の収量が廣い温度範圍 ($-195^\circ \sim +15^\circ C$) に於て同一である事より、これが普通の熱反應ではなく高エネルギーの放射性沃素原子による沃化メチル中の水素原子の置換であると考へられる。かなりの活性度が元の沃化メチルに残るが、これは反撥された沃素原子が水素と同じく沃素とも置換し得る事を示す。又、彼等は反撥されたハロゲン原子が水酸基、アミノ基、カーボキシ基及び $-CH_2OH$ 基とも置換する事を示した。かゝる方法が濃縮された放射性ハロゲン化合物の合成に都合のよいのは、ベンゼン溶液中にて照射された沃化メチルより殆んど純粹な放射性沃化ヘニルが分離された事實より明らかである。

Lu 及 Sugden⁽¹⁰⁴⁾ は照射された有機ハライドより放射性ハロゲンの抽出収量の増加を目的にて實驗した。抽出液として金屬微粉末又は金屬箔と共に酸性又は鹽基性水溶液を用ひた。プロモベンゼン及びヨードベンゼンに就ては照射の際に遊離ハロゲンの存在は無影響であるが、脂肪族ハライドに就てはハロゲンの存在により抽出収量が大いに増大した。放射性沃素は主として遊離元素として、放射性鹽素又は臭素は陰イオンとして分離される。又、彼等は少量のアニリンの存在が非常に抽出収量を増加する事を見出し、その效果の説明として次の反應を考へた。



茲に R は X^* の反撥により RX 分子が分裂して生じた高エネルギーの基を示す。

Libby⁽¹¹⁰⁾ は中性子捕獲による放射性 Cl^{36} , Br^{80} , Br^{82} , I^{128} , P^{32} , Mn^{56} 及 As^{76} の生成後に起る高エネルギーの反撥原子の反應に關して研究した。ハロゲン化合物に就いては中性及び鹽基性溶液では活性度の保持はなく、酸性溶液では幾分の保持がある。臭素酸及び沃素酸の場合には照射後抽出までの時間と共に保持率が増加するが、これはそれ等の酸と生成物との間に熱交換の起る事を示す。(75 頁参照) しかし鹽素酸の場合には保持率が時間に無關係であるが、これは高エネルギー反撥により直ちに放射性鹽素酸鹽が出来る爲である。彼は有機ハライドによる活性度の保持を同一反應籠 (reaction cage) 内にて反撥された X^* が周囲の分子によりエネルギーの大部を失ひ停止しそれと別れた自由基或ひはイオンと再結合する爲であると説明した。磷酸鹽の場合には周囲の状態に無關係であるが、(總ての場合にこれは亞磷酸鹽として約 50% 抽出される) 最初の反撥が保持率を決定する事を示す。しかし過マンガン酸鹽の場合には、反撥生成物はその周囲の状態により異つた反應をする。砒酸鹽及び亞砒酸鹽いづれの場合に於ても完全な保持率を示すが、これは反撥の間に原子價に變化のない爲、即ち水による酸化又は還元反應よりも水加反應が速かに起る爲であると説明されてゐる。一般に反撥により分子は二つの部分に分裂するが、その兩者への結合電子の分配は、分裂前の分配と同一である。即ち反撥により直ちに原子價の變化は起らないと述べてゐる。

Suess⁽¹⁰¹⁾ は氣相系の臭化エチルの中性子捕獲の結果生成される高エネルギーの臭素原子の反

態を研究した。

(B) 異性核轉移により生ずる高エネルギー原子の反應

高エネルギー原子を生ずるもう一つの源は異性核轉移の際に作はれる。Segrè, Halford 及 Seaborg⁷⁹⁾ は核の高位状態より低位状態への轉移の際のエネルギーがかかる二つの核異性体の化学的分離に用ひ得る事を最初に示した。それに續く Willard¹⁶⁵⁾、Seaborg, Friedlaender 及 Kennedy¹⁶³⁾ の研究により、異性核轉移の際に起る活性化及び結合の分裂は反撥エネルギー(普通甚だ小さい*)の爲めでなく、内部變換電子の放出により生ずる K- 或ひは L- 殻中の電子缺陷による電子刺戟 (electronic excitation) の高位状態の結果による事が示された。Willard は反撥エネルギーのみでは起らない様な反應が異性核轉移により起る事實よりして、かかる機構を導びいたのである。しかし、分裂は核轉移の γ -線が内部變換を起した場合にのみ分裂は起り、 γ -線のエネルギーが高くとも交換されない場合には分裂は起らない結果が得られた。Fairbrother も亦 Willard と同様な實驗よりしてこの機構を支持してゐる。

臭素 Br^{80} (4.4時間) より Br^{80} (18分) への異性核轉移が種々なる化学反應を起すに用ひられる。Segrè, Halford 及 Seaborg⁷⁹⁾ は第三臭化ブチルの加水分解の活性化に用ひた。Le Roux, Lu 及 Sugden^{76, 81)} は二臭化エチレンの分解及び n- 臭化ブチルの加水分解を、De Vault 及 Libby⁸⁰⁾ は臭素酸鹽の分裂を、Fairbrother¹⁶⁷⁾ は臭化エチルの分解を研究した。Lu 及 Sugden⁷⁶⁾ は二臭化エチレンの分解により出來た活性な臭素は亞鉛粉末やアルミニウム、銅及び銀箔の如き金属とある程度反應する事を見出した。(これらの金属にて18分の活性度を抽出した)。Willard¹⁶⁵⁾ はこの種の活性臭素は四鹽化炭素の鹽素原子と置換し、その反應は廣い溫度範圍に亙り溫度に無關係である事を見出した。更に、Willard¹⁶²⁾ はこの種の反應の研究を續け、臭素とエーテル及び鉱油との反應、二臭化エチレンの氣相分解、臭化エチルの分解、二臭化肉桂酸と四鹽化炭素との反應及び高濃度の臭素と四鹽化炭素との反應を検した。氣相系では臭素と四鹽化炭素との反應は起らなかつた。

Libby 及 De Vault¹⁶⁸⁾ も Br^{80} 異性核轉移により活性化される種々の反應に關して、反應生成物中の18分放射能の量を測定する事により反應收量(0—90%)を研究した。種々の有機臭化物に就いて氣相中の分解反應並びに溶媒との反應を検した。しかして、反應の最大收量(90%)は異性核變換に於ける内部變換の收量に相當すると述べた。Imre¹⁶⁹⁾ は臭素イオンと鹽化銀(個體)との交換反應により Br^{80} の異性體分離を行つた。Suess¹⁷⁰⁾ は氣相中の臭化水素とアセチレンとの反應を活性化するに於ける異性核變換を用ひた。

既に述べた如く(前報 IV (A.c))、テルル (Te^{127} , Te^{129} , Te^{131}) 及びセレン ($\text{Se}^{73, 81}$) の異性核變換によりテルル酸鹽は亞テルル酸鹽に⁸³⁾、セレン酸鹽は亞セレン酸鹽に⁸⁰⁾還元される。Seaborg, Friedlaender 及 Kennedy¹⁶⁶⁾ はテルル酸鹽の亞テルル酸鹽への還元は液體空氣の溫度に溶液を氷結せしめてをいても100%進行する事を見出した。又、氣相系に於けるデエチル・テルルの分解も觀察した。

* 例へば、 Br^{80} (4.4時間) $\rightarrow$ Br^{80} (18分) の異性核變換に於ては、 γ -線70%と内部變換電子30%とが放出される。前者の最高エネルギーは48.9 Kev. にて Br 原子の受ける反撥エネルギーは0.2 Kcal/mol となり、後者では47.2 Kev. にて反撥エネルギーは3.7 Kcal/mol となる。従つてこれらの反撥エネルギーでは反應を起すに充分でない。

4. 極く低濃度の物質の挙動

放射性物質の使用は非常に低濃度の物質の挙動を研究するに都合がよい。かゝる問題への天然放射性元素の應用は既に多く行はれ、Hahn⁹²⁾, Paneth⁹⁹⁾, Hevesy 及 Paneth¹⁰⁰⁾ 等の著書に記載してある。

第IV章(B)で述べた遞傳體を用ひないで放射性物質を分離する方法はこの種の實驗に用ひられる。この方法により研究し得る問題は次の如きものである。不揮發性物質又は金屬の蒸氣壓、極く少量の瓦斯に對する個體の吸着力、不溶性物質の溶解度並びに舉動、少量物質の電着並びに電解析出、放射性コロイド、低濃度の物質の分離過程等である。

Grahame 及 Seaborg⁹⁹⁾ は放射性 Ga^{67} , Ga^{68} , Co^{56} , Mn^{56} 及 Fe^{59} を用ひて*, これらの鹽化物の非常に低濃度に於けるエーテルと 6N-鹽酸とへの分配率を測定し、鹽化第二鐵を除いて他のものは總て普通の濃度の場合と同一である事を見出した。

Langsdorf 及 Segrè³⁰⁾ は放射性 Br^{83} 及 Kr^{83} を用ひて**「エマネーション法」(emanation method) を研究した。即ち、硝酸銀を含むシリカゲルに放射性ハロゲンを入れ、ハロゲンより出る放射性の稀有瓦斯(Kr^{83*})を測定に用ひた。Hahn¹⁷¹⁾ はウラニウム及びトリウムに中性子を照射して生ずる分裂(fission)生成物***である Kr 及び Xe の如き放射性の稀有瓦斯がウラニウム及びトリウム沈澱中より出る擴散速度に關し論じてゐる。Hahn 一派^{92) 172)} は既に天然放射性稀有瓦斯(ラドン及びトロン)を用ひてエマナチオン法を行ひ、個體の構造並びにその變化に關して長く研究した。Hahn¹⁷¹⁾ は Kr , Xe , Rn の擴散速度が原子量に關係する事を指示した。尚、エマナチオン法に關する理論的な議論を Flüge 及 Zimens¹⁷³⁾ が述べてゐる。

Seaborg, Kennedy 及 Wahl⁴⁰⁾ は放射性水素****(H^3)を用ひて低濃度に於ける水素の熱擴散を研究した。この場合 D^2 と H^3 との比は 10^{-12} モル分數以下であるが、かゝる水素の熱擴散による同位元素の分離係數も普通の高濃度の場合(H^1 と D^2)の分離係數と等しい事が解つた。Beams¹⁷⁴⁾ も H^3 を用ひて超遠心器による同位元素の分離を研究してゐる。

人工放射性物質の膠質學への應用として放射性コロイド(radiocolloid)の問題がある。これは天然放射性元素に就いては既に多數の研究がある。例へば、Chamie 及 Gaillot¹⁷⁵⁾ は Po を用ひて遠心器による沈降速度を測定した。Hahn⁹²⁾ の著書に詳細に取扱つてゐる。

既に古く Paneth¹⁷⁶⁾ は天然放射性の ThC (Bi の同位體)を用ひ蒼鉛の水素加物の存在を示したが、これと同様な方法にて新化合物の生成の指示として人工放射性元素の應用が考へられる。

* Zn 及び Fe に重陽子 (8 Mev.) を衝擊した。

$\text{Zn}^{67} (d, n) \text{Ga}^{67}$, $\text{Zn}^{68} (d, n) \text{Ga}^{68}$

及び、主として $\text{Fe}^{56} (d, 2n) \text{Co}^{56}$ (Fe^{56} の存在比 91.57%)

Fe に速い中性子を照射した。

$\text{Fe}^{56} (n, p) \text{Mn}^{56}$

** Se に重陽子を衝擊した。 $\text{Se}^{82} (d, p) \text{Se}^{83}$ にて Se^{83} (30分) を生じ、これが放射性連鎖によ、 $\text{Se}^{83} \rightarrow \text{Br}^{83} (140分) \rightarrow \text{Kr}^{83*} (113分) \rightarrow \text{Kr}^{83}$ となる。尚この他に $\text{Se}^{78, 81} (d, p) \text{Se}^{79, 81}$ の反應があり、 $\text{Se}^{79, 81}$ (57分) は異性核變換により $\text{Se}^{79, 81}$ (19分) になる。

*** U-n 及び Th-n の分裂生成物として Kr^{89} (~2分), Kr^{88} (30時間), Kr^{79} (0.5分以内) 及び Xe (0.5分以内) Xe^{139} (17分) が見出されてゐる。

**** 重水素に重陽子を衝擊する。 $\text{D}^2 (d, p) \text{H}^3$. 半減期 > 10 年。

5. 分 析 化 學

人工放射性元素は分析化学方面に於ても種々の方法に用ひられる。例へば、化学的分離の完全性の研究、共同沈澱の問題の研究等である。

分析せんとする試量中に存在する元素は、その物質を適当な方法にて活性化した後その元素に特有の半減期を測定する事により確定し得られる。その場合、化学的分離を行つてもよし、行はないでもよい。後者の場合には試量の破壊及び變形を要しない點が特長である。若しその元素に放射性を與へる核反應の収量が決定されてゐる場合には、定量的な分析も可能である。Hevesy 及 Levi はこの方法を稀土類元素の分析に應用した。この場合普通の分析方法の應用が甚だ困難である爲に特に有用である。その一例として、イトリウムを試料を中性子で活性化したに、 Dy^{165} の2.5時間の放射能の存在より試料中に不純物としてジスプロシウムが約1%ある事を見出した。同様にガドリニウム試量の中性子活性化を用ひ、 $Eu^{152, 154}$ (9.2時間) により不純物として少量のオイロプウムの存在を検出した。* Seaborg 及 Livingston¹⁷⁹⁾ は鐵を重陽子にて衝擊して、 Ga^{70} (22分) と Ga^{72} (14時間) よりして鐵中のガリウム不純物の百萬分の6まで検出した。** 同様にニッケル中のコバルト、コバルト中の鐵、並びに種々の物質中の磷及び硫黄の微量の存在を検出した。King 及 Henderson は銀を α -粒子にて衝擊して、その中の銅を1/10,000まで検出した。しかしながら、かゝる鋭敏な分析方法を用ひるに際しては充分の注意が必要である。この事は試料を重陽子、プロトン或ひは α -粒子にて衝擊する際には特に必要である。なんととなれば、受撃室内にて反撥原子又は蒸發により少量の不純物が混入する憂がある。假へ窓を通して受撃される時でも、受撃片の生成中に不純物が入る事を防ぐ必要がある。しかし微量の不純物の検出のなし得る事は大いに活用の途があると思ふ。

有機化学に於ける分析の問題に應用し得る可能性がある。Brejneva, Roginsky 及 Schilinsky¹¹²⁾ は臭化アルミニウムによる交換速度の測定が複雑な有機臭化物の合成の途中に於ける化合物中の臭素原子の位置の決定の一助とし得ると指摘した。臭化アルミニウムとベンゼン環又はナフタレン環に直接に結合した臭素との間の交換は非常に遅いが、脂肪族臭化物及び臭化ベンゼンとの交換は速いである。

放射能の強さを比較する事により、同位元素分離の際の同位元素分析が出来る。⁶⁵⁾

分析化学の分離過程に於ける分離効率も放射性指示剤の助けにより知り得る。分離後直ちにその放射能より検出し得る點で甚だ便利である。例へば、重量分析にて貴金屬は金屬状態に還元して秤量されるのであるが、Erlacher 及 Philipp¹⁷⁹⁾ は放射性 Au^{198} (2.7日) を用ひて金が白金やイリヂウムから完全に分離される事を研究した。Saunders¹⁸⁰⁾ は放射性 Te^{127} 及び

反應			半減期		
*	$Dy^{164} (n, \gamma) Dy^{165}$		2.5時間		
	$Eu^{151, 153} (n, \gamma) Eu^{152, 154}$		9.2時間		
**	A	%	反應	半減期	
Ga	{	69	61.2	$Ga^{69} (d, p) Ga^{70}$	22分
		71	38.8		
		54	6.04	$Ga^{71} (d, p) Ga^{72}$	14時間
Fe	{	56	91.57	$Fe^{54} (d, p) Fe^{55}$	~4年
		57	2.11		
		58	0.23	$Fe^{58} (d, p) Fe^{59}$	47日

Te^{129} を用ひてアンチモンが強硝酸酸性の煮沸溶液より酸化物として沈澱せしめる際のテル共同沈澱に關して研究した。かくの如く放射性指示劑は分析化學に於ける分離度を知るに敏感な便利な方法として大いに發展性がある。

同様に溶け難い物質の溶解度の決定が出来る。例へば、 Fe^{131} は放射性磷を用ひて磷モリブデン酸アンモニウム沈澱の完全さに關し研究した。又、 Cacciapuoti 及 Ferla^{132} は放射性コバルトを用ひ水酸化コバルトの水への溶解度を測定し $5.6 \times 10^{-3} \text{mg/litre}$ の値を得た。

Kolthoff 及 Yutzy^{141} は放射性 Cl^{38} を用ひて鹽化銀沈澱と放射性鹽素イオンとの交換速度の測定より沈澱の比表面の大きさを求めた。 Kolthoff 及 $\text{O'Brien}^{139, 140}$, Polessitsky^{145} は放射性 Br^{80} (4.4時間) を用ひ同様な交換實驗よりして臭化銀の沈澱の表面及びその熱成に關し研究した。

6. 稀有元素の化學的性質

放射性元素はその量は甚だ微量であつてもその放射能より検出し得る性質を利用して、天然に存在しない又は甚だ稀にて單離されない元素の性質を變換生成物より知り得る。この種の實驗はその元素の量が非常に微量 (凡そ 10^{-10}g.) であり、常に他の遞傳體を用ひる爲、その結果(特に沈澱過程等)は正確を缺く點を考慮せねばならぬ。

Perrier 及 Segrè^{140} はモリブデンの重陽子衝擊により* 43番元素の放射性同位體の生成する事を示し、從來知られなかつたこの元素の化學的性質を研究した。その結果同一族の軽い元素 Mn よりも重い元素 Re の化學的性質に類似してゐる事が示された。彼等は遞傳體としてレニウムを用ひ鹽基性或ひは酸性溶液 (10N 以下) より硫化水素により沈澱せしめた。酸化物及び鹽化物の蒸發性、金屬の電解析出の條件等を檢し、更に 43番元素の單離、特に Re との分離を試みた。 Segrè^{150} は放射性 43番元素の種々の性質に就き述べてゐる。

最近、放射性 85番元素を Corson , MacKenzie 及 Segrè^{151} が蒼鉛に 32 Mev. の α -粒子を衝擊して發見して以來、** 85番元素の性質の研究が可能となつた。 Segrè , MacKenzie 及 Corson^{151} の研究に依れば、その性質は他のハロゲンと類似點少く、金屬的である。種々の遞傳體と共に 6N-鹽酸溶液より硫化水素により沈澱し、その硫化物は硫化アンモニアに不溶性である。酸性溶液より鹽化第二錫により沈澱するが、鹽基性溶液より錫酸ナトリウムにより沈澱しない。比較的低溫度に於ける蒸發性が觀測され、衝擊された蒼鉛の試量は融點 (275°C) 近くで活性度を殆んど失つた。沃素を遞傳體として用ひた場合には弱硝酸溶液より硝酸銀により沈澱しなかつた。85番元素は沃素を遞傳體として四鹽化炭素を以つて抽出する事が出来るが、その收量は同一條件の下の沃素に比べて少ない。

ウランの中性子衝擊により作られた半減期 2.3日の元素が 93番元素の放射性同位體であると

* $\text{Mo}^{96} (d, n) 43^{96}$. 半減期 2.7時間。

** $\text{Bi}^{209} (\alpha, 2n) 85^{211}$. 半減期 7.5時間。

分枝減衰 (branching decay) であり、 α -放出により Bi^{207} となり、 K^- 電子捕獲により Po^{211} となる。 Po^{211} はよく知られた天然放射性元素 AcC' にて、 α -粒子放出 (5×10^{-8} 秒) により安定な Pb^{207} となる。 Bi^{207} は天然には安定同位體として存在しないから、恐らく Pb^{207} になるらしいがこれに相當する放射能は見だされてゐない。

云ふ、McMillan 及 Abelson⁸⁶⁾ の有名な発見により*, 長い間推論的となつてゐた 93 番元素の化学的性質の實際の研究が可能となつた。彼等は 93 番元素が同属の Re よりも U に類似してゐる事を見出した。例へば, ウラン特有の反應である醋酸ウラニルと共に沈澱する。ウランの他の特有反應と同じく, アルカリ性溶液にてウランと共に沈澱し炭酸アンモニウムの添加により再び溶ける。93 番元素は弱酸性溶液にて硫化水素により沈澱しない。弗化物或ひは砒酸鹽の添加により稀土類元素と共に沈澱し(多分+4酸化状態にて), その他種々の沈澱反應は稀土類元素に類似してゐる。不溶性の沃素酸鹽と共に沈澱するが, これはセリウム及びトリウムの+4酸化状態に特有の沈澱反應である。稀土類元素との化学的分離はより高い酸化状態に於て都合よく行はれる。例へば, 臭素酸イオンの存在にては稀土類の沈澱は活性度を帯びてゐない。

以上の如く, 85 番元素及び 93 番元素の化学的舉動はその最も近い同属元素である沃素及びレニウムと著しく相違する事が示された。

放射性沃素 H^3 は上に述べた如き新元素ではないが, その化学的及び物理的性質は沃素 (H) や重沃素 (D^2) と異なると思はれる。沃素と重沃素との性質の差に關する研究は種々行はれてゐるが¹⁸⁶⁾, 放射性沃素 (H^3) により更にその知識を擴張し得る。例へば, 反應特に交換反應の平衡恒数の測定, 三つの同位體の運動的性質の差がよく示される反應速度の測定, 同位體分離の分離係数の測定, 擴散及び吸着過程の研究等である。これらの結果より HT 及び DT 分子 (T は放射性沃素 H^3 , tritium) の零點エネルギーが求まる。勿論, H^3 が極めて微量しか用ひられない爲, これらの研究もある範圍に限られる。

7. 自己擴散過程

放射性指示法により物質の自分自身への擴散速度, 即ち自己擴散 (self-diffusion) の速度を測り得る様にする。例へば, 放射性鉛同位體 (ThB 及び RaD) を用ひて液體及び個體狀態の鉛中の自己擴散速度が研究された^{187, 188, 189)}。人工放射能の発見はこの方法を多數の元素に應用し得る様にした。

Sagubskij¹⁹⁰⁾ 高温に於ける金の自己擴散速度を測定した。中性子照射により放射性 Au^{198} (2.7

* U^{238} (α, γ) U^{239} , U^{239} (β^- 減衰) $\rightarrow$ 93^{239} . 半減期 2.3 日。

2.3 日活性度の最初の発見は McMillan¹⁸⁵⁾ が行つた。彼はこの放射性同位體はウランが中性子により分裂する際に生成される高エネルギーの反撥生成物中に存在しない事を見出した。McMillan 及 Abelson がこの 2.3 日活性度のものは U^{238} の遅速中性子捕獲により生成した U^{239} (23 分) の變換物であり, 従つて 93^{239} でなければならぬ事を示した。 93^{239} は β^- 粒子を放出して 94^{239} になる。しかも, 94^{239} は多分放射性にて α -粒子を放出して天然放射性元素 U^{238} (アリチノウラニウム) になるらしいが, 94^{239} のその半減期は百萬年以上でなければならぬ事を McMillan 及 Abelson が示した。

更に, 2.3 日活性度が 93 番元素であると云ふ確定は Helmholtz の物理的方法により成された。彼は 2.3 日の試料を電子磁析寫眞器 (electron magnetic spectrograph) にかけ, K- 及び L- 電子殻に於ける γ 線の内部變換に相當する電子線を見出した。多分この γ 線は β^- 放出に續き直ちに放出され, 従つて内部變換は 94 番元素に起る。Helmholtz は K- 殻と L- 殻とのエネルギー差は約 98 Kilovolts であると云ふ結果を得たが, この値は 94 番元素に期待されるエネルギー差に甚だ近い。K- 及び L- 電子結合エネルギーの差は 93 番元素では約 96 Kilovolts, ウランでは約 94 Kilovolts である。

日)を作り*, 普通の不活性の金と一定時間接触したる後, 王水にて一定の屑を溶しその溶液の活性度を検して擴散速度を求めた. 800, 1000°C に於ける擴散恒数(D)として夫々 1.3×10^{-7} , 1.4×10^{-6} cm²/日を, 従つてその活性化エネルギー(Q)として 62.9 Kcal/mol を得た. 又, McKay⁽¹⁰⁾ も同様な方法により 941°C にて $D=9.7 \times 10^{-6}$ mm²/分, $Q=51$ Kcal/mol を得た.

Rollin,⁽¹²⁾ Steigman, Shockley 及 Nix⁽¹³⁾ は放射性銅 Cu⁶⁴ (12.8時間)を用ひて銅の自己擴散速度を求めた. Rollin は銅に 8 Mev. 重陽子を衝突した**試料を一定時間後に逐次その表面をけづり, その活性度を検した. 830°, 940°, 1030°C にて夫々 $D=4 \times 10^{-11}$, 3.5×10^{-10} , 2.8×10^{-9} cm²/sec 従つて $Q=60$ Kcal/mol を得た. この擴散速度の値は同一温度に於ける上述の金の場合より二三倍も小さく, 又銅中の他の元素の擴散速度よりも小さい. Steigman 等は亜鉛に中性子を照射して作った放射性銅**を不活性の銅板上に電解附着せしめ, その表面よりの活性度の時間的減少より解析した. $Q=57.2$ Kcal/mol を得てゐる.

Banks 及 Day⁽¹⁴⁾ は亜鉛の單結晶の自己擴散速度を測定した. 銅に陽子を衝突して得られた**放射性 Zn⁶⁵ を不活性の亜鉛の單結晶の面に電解附着せしめ, その表面よりの活性度を測定した. 例へば, その六方柱軸に平行なる方向への擴散係数として, 400°C にて 5.17×10^{-5} mm²/分を, 更に $Q=17.6$ Kcal/mol を得た. Miller 及 Day⁽¹⁵⁾ は亜鉛の多結晶に就き種々の試量を用ひ自己擴散速度を測定したが, その結果は上の Banks 及 Day の値に近く, 夫々の試量にて約25%の差があつた.

Jehle は放射性 Na²⁴ 及び Cl³⁸ を用ひて, 種々の濃度の水溶液中に於けるナトリウム及び鹽素イオンの自己擴散速度を測定した. 濃度の低い場合の結果は鹽化ナトリウムの普通の擴散係数の値に一致してゐる. Katzin は放射性 Na²⁴, K⁴² 及び Br⁸² を用ひナトリウム, カリウム及び臭素イオンの種々の膜を通る擴散速度を測定した.

8. 放射性炭素による實驗

炭素は化學に於て特に重要な地位を占めてゐるから, 放射性炭素による實驗に就き述べる事は興味がある, しかしそれらは主として生化學の問題が多い. 實驗は主として酸素の重陽子衝突により作られる***放射性 C¹¹ を用ひて行はれてゐる. その半減期は21分にて短いため實

* Au¹⁹⁷ (α, γ) Au¹⁹⁸. 半減期 2.7 日.

**	Z	元素	A	%	反應	放射元素	半減期
29	Cu	{	63	68	Cu ⁶³ (α, p) Cu ⁶⁴⁺¹	Cu ⁶⁴	12.8時間
			65	32			
					Cu ⁶⁴ (β, n) Zn ⁶⁴	Cu ⁶⁶	5分
30	Zn	{	64	50.9	Zn ⁶⁴⁺¹ (α, p) Cu ⁶⁴⁺¹ ($n=63$ or 65)	Zn ⁶⁵	38分
			66	27.3			
			67	3.9			
			68	17.4			
			70	0.5			

*** B¹¹ (α, n) C¹¹. 半減期 21 分.

例へば Ruben, 及 Kamen 等は B₂O₃ に 8 Mev. の重水素を衝突した. C¹¹ は揮発性の酸化物として氣相に出るので, かゝる活性な瓦斯を加熱した CuO に通じ C¹¹O₂ に酸化し, 液體空氣のトラップに集めた後, 適宜に使用した.

験には不便であるが、サイクロトロンにより非常に強い活性を得れば5時間餘りまでの実験なれば行ひ得られる。Ruben 及 Kamen 発見の放射性 C^{14} を用ひればその生命の長い爲 ($>10^3$ 年) かい心配はなく実験を行ひ得るだらう。しかし、この放射性 C^{14} は分離又は濃縮された C^{13} の重陽子衝撃により最も収量よく作られるのであるが、* 実験に用ひるに充分な放射能を得る爲めには非常に長くしかも強力な衝撃が必要である。

Ruben, Kamen 及 Hassid 等¹⁹⁷⁻²⁰⁰ は放射性 C^{14} を用ひて光合成の研究を行つた。放射性の炭酸瓦斯が種々の條件(光照射及び暗黒)の下で單細胞の葉緑素 *Chlorella* 及びより高級植物に導びかれた。その結果によれば、これらのものは暗黒に於ても炭酸瓦斯を還元する事が解つた。この暗黒還元は光合成の第一段階によく類似し、 $RII + CO_2 \rightleftharpoons RCOOH$ で表はされる。暗黒にて作られる物質と光照射下にて作られる物質とが同一であるかどうかは確かめられなかつた。しかし従来提出されてゐる主なる光合成の機構にて主役を演ずるホルムアルデヒドが検出されなかつた事はかなり注目すべきである。超遠心法及び擴散法により活性分子の平均分子量を測定したるに約1000となつた。

Smith 及 Cowie²⁰⁰ も光合成の機構の研究を行つた。彼等も Ruben 等と同様に暗黒中の炭酸瓦斯の還元を観察した。更に、放射性の炭酸瓦斯を用ひ植物中に存在する炭酸瓦斯と炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム等とが反應し HCO_3^- を生成する事を示した。

Barker, Ruben 及 Kamen²⁰¹ は放射性炭酸瓦斯を用ひてメタン・バクテリアの研究をした。種々のアルコール、酸等の存在にてこれらのバクテリアはメタンを生成する。放射性炭素の実験によりメタンは炭酸瓦斯の還元により生ずるもので、有機物の還元により生ずるものでない事が明示された。

同様な方法にて炭酸瓦斯がプロピオン酸バクテリアにより主として二種の酸即ちプロピオン酸とサクシニツク酸に還元される事が Carson 及 Ruben²⁰² により見出された。彼等はその結果を放射性炭酸瓦斯より放射性分子の合成と云ふ興味ある問題に結びつけてゐる。適当な微生物がある種の合成に最適の方法として用ひられる事は多くの例の示す處である。例へば、プロピオン酸バクテリアは30分にて放射性炭酸瓦斯の80%を上記二つの酸に變へるが、かくして得られた放射性の酸は尚ほ強い放射能を有するから續いて次の実験が出来る。

最近 Wood, Werkman, Hemingway, Nier 及 Stuckwisch²⁰³ は上述の如くバクテリアによりプロピオン酸に固定された放射性炭酸瓦斯を確定する種々の実験を行つた。

Ruben 及 Kamen²⁰⁰ は、従来酸化反應に於て炭酸瓦斯を生成するとのみ考へられてゐた種々の生化学反應體が炭酸瓦斯を還元する事を見出した。例へば、酵母の場合に於て呼吸で發生した炭酸瓦斯の50分の1が還元される。依つて、生活體に於ける炭酸瓦斯の還元は従来考へられてゐたよりもずつと廣く存在するものゝ様である。この事は、最近確定された多くの微生物が炭酸瓦斯の小量を必要とすると云ふ事實と關連して興味がある。

生體による炭素固定と共に窒素固定も問題であるので茲に附加しておく。Ruben, Hassid 及 Kamen²⁰⁰ は放射性 N^{15} (9.93分)を用ひて大麥が少量の瓦斯狀窒素を固定する事を示した。

	<i>A</i>	%	反應	半減期
* C	12	98.9	$C^{13} (d, p) C^{14}$	$> 10^3$ 年
	13	1.1		

Hastings, Kistiakowsky, Cramer, Klemperer, Solomon 及 Vennesland²⁰⁶⁾ はカボオキシル基に放射性炭素 (C^{14}) を含む乳酸に就いて實驗した。鼠を用ひて實驗したが、その目的は肝臓グリコーゲンの増加が乳酸鹽のグリコーゲンへの變化量を示す放射能と比例するかどうかを決定するにあつた。彼等の得た結論は次の様である。乳酸鹽分子がグリコーゲンに變化する前にカボオキシ基を失ふか、肝臓グリコーゲンの増加は放射性乳酸鹽以外の他のものにより起るが、いずれかであらう。

以上は C^{14} を指示劑とする實驗であるが、 C^{14} を用ひて行つた實驗が最近發表された。Nahinsky 及 Ruben²⁰⁷⁾ によるプロピオン酸の酸化反應の研究である。先づ、 C^{14} を含む放射性炭酸瓦斯と C_2H_5MgBr をエーテル中で室温にて30分振盪する。過剰のグリニヤール試薬を水で加水分解したる後、過剰の硫酸銀にて臭化銀を沈澱し、硫酸酸性にした溶液より蒸氣蒸溜にてプロピオン酸を分離した。 $C^{14}O_2$ の約90%が $C_2H_5C^{14}OOH$ となつた。これを用ひ、そのアルカリ性過マンガン酸鹽及び酸性クロム酸による酸化反應を行はしめた。

× × × × ×

以上主として外國の研究を列舉したが、吾國に於ても多少の研究が行はれてゐる。例へば、理研にて放射性炭素による同化作用、バクテリアによるデカルボル酸の合成、窒素瓦斯と窒化物中の窒素との交換、植物の窒素固定作用、金屬の擴散の研究等が行はれてゐる。當教室に於ても放射能の應用問題に關して興味ある實驗に着手してゐる。

斯くの如く、人工放射性元素の化学への應用は多方面に互り從來の方法では解き得ない問題の解決をも可能にしてゐるが、發見以來日が浅いためにその研究は雜然としてをり、實驗の困難のためにその結果がすべて正しいとは考へられない状態にある。しかし今後に於て核化学の發展と共に大いにこの分野も開ける事と思ふ。

文 獻

- | | |
|--|---|
| <p>99) Paneth, <i>Radio-elements as Indicators</i>, McGraw-Hill Book Company, Inc., New York (1928).</p> <p>100) Hevesy and Paneth, <i>A Manual of Radioactivity</i>, Oxford University Press, London (1938).</p> <p>101) Curie, <i>Radioactivité</i>, Hermann et Cie., Paris (1935).</p> <p>102) Meyer and Schweidler, <i>Radioaktivität</i>, 2nd edition, Teubner, Berlin (1927).</p> <p>103) 千谷, 化学綜報, 1, 1 (1941).</p> <p>104) Reitz, <i>Z. Elektrochem.</i> 45, 100 (1939).</p> <p>105) Hevesy and Lechmeister, <i>Ber.</i> 53, 410 (1920).</p> <p>106) Long & Olson, <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 58, 2214 (1936).</p> <p>107) Halford, <i>J. Am. Chem. Soc.</i></p> <p>108) Dodson and Fowler, <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 61,</p> | <p>1215 (1939).</p> <p>109) Hull, Shiflett and Lind, <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 58, 535 (1936).</p> <p>110) Juliusberger, Topley and Weiss, <i>J. Chem. Phys.</i> 3, 437 (1935).</p> <p>111) Topley and Weiss, <i>J. Chem. Soc.</i> 912 (1936).</p> <p>112) Brejneva, Roginsky and Schilinsky, <i>Acta Physicochim. U.R.S.S.</i> 5, 549 (1936).</p> <p>113) Kolthoff and O'Brien, <i>J. Chem. Phys.</i> 7, 401 (1939).</p> <p>114) Libby, <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 62, 1930 (1940).</p> <p>115) Polessitsky, <i>Compt. rend. (U.R.S.S.)</i> 24, 540 (1939).</p> <p>116) McKay, <i>Nature</i> 139, 283 (1937).</p> <p>117) Friedmann, Solomon and Werthessen, <i>Nature</i> 143, 472 (1939).</p> <p>118) Juliusberger, Topley and Weiss, <i>J. Chem.</i></p> |
|--|---|

- Soc. 1295 (1935).
- 119) Brejneva, Roginsky and Schilinsky, *Acta Physicochim. U.R.S.S.* 6, 744 (1937).
 - 120) Fairbrother, *J. Chem. Soc.* 503 (1937).
 - 121) Fairbrother, *J. Chem. Soc.* 293 (1941); 本誌 16, 抄録 No. 7.
 - 122) Koskoki, Dodson and Fowler, *J. Am. Chem. Soc.* 63, 2149 (1941); 本誌 16, 抄録 No. 8.
 - 123) Wilson and Dickinson, *J. Am. Chem. Soc.* 61, 3519 (1939).
 - 124) Grinberg and Filinov, *Compt. rend. (U.R.S.S.)* 23, 912 (1939).
 - 125) Liberatore and Wiig, *J. Chem. Phys.* 8, 165, 349 (1940).
 - 126) Libby, *J. Chem. Phys.* 8, 348 (1940).
 - 127) Anderson, *Z. physik. Chem.* B32, 237 (1936).
 - 128) Voge and Libby, *J. Am. Chem. Soc.* 59, 2474 (1937).
 - 129) Voge, *J. Am. Chem. Soc.* 61, 1032 (1939).
 - 130) Cooley, Yost and McMillan, *J. Am. Chem. Soc.* 61, 2970 (1939).
 - 131) Polissar, *J. Am. Chem. Soc.* 58, 1372 (1936).
 - 132) Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* 60, 2697 (1938).
 - 133) Wilson and Dickinson, *J. Am. Chem. Soc.* 59, 1358 (1937).
 - 134) Kennedy, Ruben and Seaborg, *J. Am. Chem. Soc.*
 - 135) Ruben, Kamen and Frenkel, *J. Am. Chem. Soc.*
 - 136) Ruben, Norris and Nahinsky,
 - 137) Rollin, *J. Am. Chem. Soc.* 62, 86 (1940).
 - 138) Hevesy and Biltz, *Z. physik. Chem.* B3, 271 (1929).
 - 139) Kolthoff and O'Brien, *J. Chem. Phys.* 7, 401 (1939).
 - 140) Kolthoff and O'Brien, *J. Am. Chem. Soc.* 61, 3409, 3414 (1939).
 - 141) Kolthoff and Yutzy, *J. Am. Chem. Soc.* 59, 1634 (1937).
 - 142) Hughes, Juliusberger, Mastermann, Topley and Weiss, *J. Chem. Soc.* 1525 (1935).
 - 143) Olson and Long, *J. Am. Chem. Soc.* 56, 1294 (1934).
 - 144) Hughes, Juliusberger, Scott, Topley and Weiss, *J. Chem. Soc.* 1173 (1936).
 - 145) Olson, Halford and Hornel, *J. Am. Chem. Soc.* 59, 1613 (1937).
 - 146) Long, *J. Am. Chem. Soc.* 61, 570 (1939).
 - 147) Eittle and Johnson, *J. Chem. Soc.* 1490 (1939).
 - 148) Rollefson and Libby, *J. Chem. Phys.* 5, 569 (1937).
 - 149) Paneth and Hofeditz, *Ber.* 62, 1335 (1929).
 - 150) Leighton and Mortensen, *J. Am. Chem. Soc.* 58, 448 (1936).
 - 151) Breshneva, Roginsky and Schilinsky, *Acta Physicochim. U.R.S.S.* 7, 201 (1937).
 - 152) Breshneva, Roginsky and Schilinsky, *Acta Physicochim. U.R.S.S.* 6, 473 (1937).
 - 153) Roginsky and Tartakovskaja, *Compt. rend. acad. sci. (U.R.S.S.)* 24, 709 (1939).
 - 154) Roginsky and Afanasiev, *Compt. rend. acad. sci. (U.R.S.S.)* 26, 376 (1940).
 - 155) Wahl and Seaborg, *J. Am. Chem. Soc.* 63, 2349 (1941).
 - 156) LeRoux and Sugden, *J. Chem. Soc.* 1278 (1939).
 - 157) Elliott and Sugden, *J. Chem. Soc.* 1836 (1939).
 - 158) Tuck, *Trans. Farad. Soc.* 34, 222 (1938).
 - 159) D'Agostino, *Gazz. chim. ital.* 65, 1071 (1935).
 - 160) Rasetti, *Z. Physik.* 97, 64 (1935).
 - 161) Fleischmann, *Z. Physik.* 97, 242 (1935).
 - 162) Kikuchi, Husimi and Aoki, *Proc. Phys.-Math. Soc. Japan.* 18, 188 (1936).
 - 163) Glückauf and Fay, *J. Chem. Soc.* 390 (1936).
 - 164) Suess, *Z. physik. Chem.* B45, 297 (1940).
 - 165) Willard, *J. Am. Chem. Soc.* 62, 256 (1940).
 - 166) Seaborg, Friedlaender and Kennedy, *J. Am. Chem. Soc.* 62, 1309 (1940).
 - 167) Fairbrother, *Nature* 145, 307 (1939).
 - 168) Libby and DeVault, *Phys. Rev.* 58, (1940).
 - 169) Imre, *Naturwiss.* 28, 158 (1940).
 - 170) Suess, *Z. physik. Chem.* B45, 312 (1940).
 - 171) Hahn, *Ann. Physik.* 36, 368 (1939).
 - 172) Zimens, *Z. physik. Chem.* B27, 231 (1937).
 - 173) Flüge and Zimens, *Z. physik. Chem.* B42, 179 (1939).
 - 174) Beams,

- 175) Chamie and Guillot, *Compt. rend.* **190**, 1189 (1930).
- 176) Paneth, *Z. Electrochem.* **24**, 298 (1918).
- 177) Seaborg and Livingood, *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 1784 (1938).
- 178) King and Henderson, *Phys. Rev.* **56**, 1169 (1939).
- 179) Erbacher and Philipp, *Angew. Chem.* **48**, 409 (1935).
- 180) Saunders,
- 181) Ferla, *Ann. chim. applicata* **28**, 331 (1938).
- 182) Cacciapuoti and Ferla, *Atti accad. Lincei.* **28**, 385 (1938).
- 183) Segrè, *Nature*, **143**, 460 (1939).
- 184) Segrè, MacKenzie and Corson, *Phys. Rev.* **57**, 1087 (1940).
- 185) McMillan, *Phys. Rev.* **55**, 510 (1939).
- 186) Farkas, *Orthohydrogen, Parahydrogen and Heavy Hydrogen*. Cambridge Univ. Press, London. (1935).
- 187) Hevesy and Obrutscheva, *Nature* **115**, 674 (1925).
- 188) Hevesy and Seith, *Z. Elektrochem.* **37**, 528 (1931).
- 189) Groh and Hevesey, *Ann Physik.* **63**, 85 (1920).
- 190) Sagrubsij, *Physik. Z. Sowjetunion* **12**, 118 (1937).
- 191) McKay, *Trans. Farad. Soc.* **34**, 845 (1938).
- 192) Rollin, *Phys. Rev.* **55**, 231 (1939).
- 193) Steigman, Shockley and Nix, *Phys. Rev.* **56**, 13 (1939).
- 194) Banks and Day, *Phys. Rev.* **57**, 1067 (1940).
- 195) Miller and Day, *Phys. Rev.* **57**, 1067 (1940).
- 196) Ruben, Hassid and Kamen, *J. Am. Chem. Soc.* **61**, 661 (1939).
- 197) Ruben, Kamen and Hassid, *J. Am. Chem. Soc.* **62**, 3443 (1940); 本誌 **15**, 抄録 No. 18.
- 198) Ruben, Kamen and Perry, *J. Am. Chem. Soc.* **62**, 3450 (1940); 本誌 **15**, 抄録 No. 19.
- 199) Ruben and Kamen, *J. Am. Chem. Soc.* **62**, 3451 (1940); 本誌 **15**, 抄録 No. 20.
- 200) Smith and Couie,
- 201) Barker, Ruben and Kamen, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.* **26**, 426 (1940).
- 202) Corson and Ruben, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.* **26**, 422 (1940).
- 203) Ruben and Kamen, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.* **26**, 418 (1940).
- 204) Wood, Werkmann, Hemingway, Nier and Stuckwisch, *J. Am. Chem. Soc.* **63**, 2140 (1940).
- 205) Ruben, Hassid and Kamen, *Science* **91**, 578 (1940).
- 206) Hastings, Kistiakowsky, Cramer, Klemperer, Solomon and Vennesland, *Science*, **91**, 421 (1940).
- 207) Nahinsky and Ruben, *J. Am. Chem. Soc.* **63**, 2275 (1941); 本誌 **16**, 抄録 No. 9.