The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	STUDIES ON THE PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF ASTATINE AND RADON BY RADIOGASCHROMATOGRAPHY
Author(s)	Takahashi, Naruto
Citation	大阪大学, 1983, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/24577
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

【5】

氏名・(本籍)	高橋成人（たかはしなると）
学位の種類	理学博士
学位記番号	第 5966 号
学位授与の日付	昭和58年3月25日
学位授与の要件	理学研究科 無機及び物理化学専攻 学位規則第5条第1項該当
学位論文題目	**ラジオガスクロマトグラフィーによるアスタチン及びラドンの物理化学的性質に関する研究**
論文審査委員	(主査) 教授 馬場 宏 (副査) 教授 音在 清輝 教授 桑田 敬治 教授 池田 重良

論文内容の要旨

アスタチンとラドンの物理化学的性質（単体アスタチンの化学形とアスタチンとラドンの沸点）について研究を行なった。アスタチンの沸点についてはこれまでに実測されておらず又その化学形も確められていない。ラドンの沸点はすでに1909年にRamsayやRutherfordにより測定されている。

実験に用いたアスタチンは^{209}Bi(^{3}He, 3n)^{209}At反応により阪大理学部附属原子核施設サイクロトロンで製造した。ゼロ価のアスタチンを希硝酸溶液より二硫化炭素中へ抽出した後，この溶液に微量のI_2キャリアーを含む$^{131}I_2$溶液を混合した。この試料を新たにデザインしたラジオガスクロマトグラフィーを用して分析した。得られたクロマトグラム中のピークに対応する物質の沸点を保持容量と沸点を関連づける半経験式により求めた。さらに得られたこれらの沸点をもとにしてこれらのピークを同定した。単体アスタチンの化学形はこの化学種と同定されるピークの沸点が，ハロゲン間化合物の沸点の規則性にうまくあてはまることから推定された。推定された化学形はこれまで予想されていたように，又他のハロゲンと同様な二原子分子At_2であった。

アスタチンと同様にラジオガスクロマトグラフィーを用いてラドンの沸点を測定する為には本装置の恒温槽を改良する必要があった。この物質の沸点は211Kと予想されており，ラジオガスクロマトグラフィーでその保持容量を測定するにはその沸点近くの温度で測定を行なわねばならない。そこで液体窒素で冷却することにより低温での測定を可能にした。又気体試料を試料容器よりon-lineでガスクロマトグラフィーに注入できるようにした。

本研究で得られたアスタチンの沸点は503Kであった。この値はこれまで予想されていた値585K よりも82Kも低い値であった。又ラドンについては198Kを得た。この値もRamsayの値211KやRuther-

fordの値208Kよりも低い値であった。又この値の誤差±2Kを考慮しても他の希ガスの沸点から予想される値よりも13K低い。今回の推定値が正しいとするならば重い元素の性質は軽い元素の性質の傾向からいくらかずれてくると考えられる。

さらにこれらの沸点の予想からのずれを説明するためにPaulingのscreening constantを考慮した沸点の経験式を作ったところこれらの沸点のずれをうまく説明することができた。それによると沸点を推定する際にはそれらの元素の電子配置を考慮しなければならない。

論文の審査結果の要旨

化学物質の基本的物理定数の一つである沸点は通常熱平衡状態での蒸気圧の測定から求められる。しかしながら安定同位元素を持たないアスタチンやラドンの様な元素については，その蒸気圧を測定することは非常に困難である。実際0価のアスタチン分子についての沸点は測定されていない。

高橋君は，ガスクロマトグラフにおける保持容量と沸点との間に見出された音在教授の半経験則に着目して，これら放射性元素の単体及び簡単な化合物の沸点を求めることを試みた。最初にアスタチンに着目し，まずサイクロトロンによって^{209}Atを作ることから始めた。アスタチンについてはその化学反応についてもほとんど知られていないため，ラジオガスクロマトグラフの長所を活かしてアスタチンの沸点のみならず，その有機化合物との反応機構の研究等を併せ行ったが，なかでも0価のアスタチンが他のハロゲン単体と同じくAt_2なる分子形をとることを決定したことは，地味ではあるが無機化学的に重要な成果である。

こうして求めたAt_2の沸点は他のハロゲン族単体分子の沸点の間に認められた系統性からの外挿値を大巾に下まわる結果となった。この予期せざる結果の原因を調べるため，高橋君は次に稀ガスのラドンを選び，同じ手法によって沸点の測定を行った。ラドンの保持容量の測定にあたっては，低温におけるガスクロマトグラフィーの必要が生じる。その目的のために高橋君は通常常温以上の温度で操作するガスクロマトグラフを改造して低温で安定に作動し得るようにすると共に，低温で使用可能な溶媒としてSqualene，PEG1500等を見出し，ガスクロマトグラフィの応用温度範囲を飛躍的に増大せしめた。

かくして求めたラドンの沸点は，アスタチンの場合と同様に，文献値ならびに系統性からの予測値より下まわることを見出した。この普遍的に見出された見掛上の沸点の異常性は，分子表面における実効電荷と密接な関係があり，Paulingの与えたしゃへい定数を用いて見事に説明出来ることを示した。この結果は逆に第6週期以上の元素についても音在則の成り立つことを立証したことになる。従って理学博士の学位論文として十分価値あるものと認める。