

Title	低融点融解塩中での数種金属イオンのポーラログラフ的研究
Author(s)	柳, 忠
Citation	大阪大学, 1969, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/30019
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

氏名・(本籍)	やなぎ 柳	ただし 忠
学位の種類	工	学 博 士
学位記番号	第	1 8 3 0 号
学位授与の日付	昭 和 44 年 10 月 11 日	
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当	
学位論文題目	低融点融解塩中での数種金属イオンのポーラログラフ的研究	
論文審査委員	(主査) 教授 品川 睦明	(副査) 教授 井本 正介 教授 新良宏一郎 教授 田村 英雄

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、200°C以下の融体中における金属イオンの挙動を、ポーラログラフ法によって調べたところを述べている。その融体としては、次亜リン酸アンモニウム系とチオシアン酸カリウム系の2系を選んでいる。緒言につづく全4章のうち、第1章と第2章とは前者の系を、第3章と第4章とは後者の系を扱ったものである。

第1章は、水に難溶な無機物をよく溶解する次亜リン酸アンモニウム融体を扱っている。すなわち、この系にとかした CdO , PbSO_4 などにつき 120°C 内外において一般にポーラログラフ法及びその解析法が可能であることを見出し、融体の熱分解過程と各種ポリリン酸の含有量との関係を、吸光光度法並びにイオン交換クロマトグラフ法によって、詳しく調べている。

第2章では、再現性よく調製できるいわゆる 300°C 強リン酸、を用いた結果を述べている。すなわち、前章の研究の結果、溶解系としても電解系としても、実験背景の単純化の上で強リン酸が優れていることを見出したので、これを用いて Cd(II) , Cu(II) , Pb(II) , $\text{UO}_2(\text{II})$ の各イオンの直流並びに交流のポーラログラフ法を試み、これらイオンの電気化学的挙動を調べ分析に役立てると共に、TOPO などの有機抽出剤を含有する流動パラフィンとの間の二相間の分配率を測定し、分離法の新しい面を開拓した。

第3章は、チオシアン酸カリウム系を扱っている。175~250°C で Zn(II) , Cd(II) , Pb(II) は良好なポーラログラムとクロノポテンシオグラムを示す。これに反し $\text{UO}_2(\text{II})$ は、時間が経つにつれ黒色沈でんを生じる。またその図形は、いずれも2段波からなり、第1波は正常であるが、第2波は異常波である。これらの解析から還元電子数、拡散係数などの基礎的定数を求めている。

第4章は、さきのウランの黒色沈でんを徹底的に追求している。すなわち、その沈でん物の化学分析、他種イオンの共沈状況、X線回折、沈でん生成時のガス分析などの調査を行ない、ウラ

ニルの可溶性ロダン錯体が、不溶性のシアン錯体を経て、少量の窒素を含有する酸化物となる間に、S, CO₂, C, N₂などを分解生成物として与える過程を明らかにし、その分解反応が自触反応に基づく点を詳しく考察している。

最後に本論文の総括を行なっている。

論文の審査結果の要旨

本論文は200°C以下の比較的低い温度での融解塩として、ポリリン酸系及びチオシアン酸塩系を選び、乾式の核燃料再処理系の開発のための基礎的特性を明らかにしている。すなわち、

- (1) 両系ともに、難溶性金属酸化物及び塩類の溶解性に富むこと。
- (2) ポーラログラフ法乃至はクロノポテンシオメトリーなどの電気化学的分析並びに解析法がよく適用できること。
- (3) ポリリン酸系では、金属を錯化する能力が強いこと。チオシアン酸塩系では、錯化のほか還元性があり、場合によっては、金属硫化物を生じ、分離に役立ちうること。

これらの特性を定量的に研究し、分析制御、分離のための有用な知見をよく把握している。

以上の研究成果は、融解塩の電気化学及び原子力工学に重要な貢献をするものである。したがって、本論文は、博士論文として価値あるものと認める。