

$^{35}\text{S}$  およびその無機標識化合物の製造  
——調査報告——

---

July 1967

---

日本原子力研究所

Japan Atomic Energy Research Institute

## $^{35}\text{S}$ およびその無機標識化合物の製造 (調査報告)

### 要 旨

$^{35}\text{S}$  の標識化合物を製造するための資料として、中性子照射した塩化カリウムから無担体で  $^{35}\text{S}$  を分離する方法と、この  $^{35}\text{S}$  で標識した無機標識化合物あるいは中性子照射した塩化カリウムから直接  $^{35}\text{S}$  で標識した無機化合物の製造法のうち実用的と思われるものについてその内容の詳細を集録した。

AEE では数多くの  $^{35}\text{S}$  標識化合物が製造されているが、この調査報告には  $^{35}\text{S}$  標識化合物として比較的多く利用され、また多くの他の化合物製造のもとになるような、単体イオウ、亜硫酸塩、チオ硫酸塩、硫化物、チオシアン酸塩などの製造法について集録した。

1965 年 7 月

日本原子力研究所

アイソトープ事業部製造技術課

四 方 英 治

## Production of Sulfur-35 and Preparation of Its Inorganic Labelled Compounds. A Review of Methods

### Summary

This article is being presented as a review of production-methods of carrier-free sulfur-35 from neutron-irradiated potassium chloride and of preparation-methods of inorganic labelled compounds of sulfur-35.

In collecting the preparation methods, the quantity of sulfur compound being used as labelled compound and the usefulness for further synthesis-process had been taken into account, and sulfite, thiosulfate, sulfide, thiocyanate and elementary sulfur were chosen as sulfur compounds interested.

July 1965

EIJI SHIKATA

Division of Radioisotope Production  
Japan Atomic Energy Research Institute

## 目 次

まえがき	1	2.1.5 硫化カリウム $K_2S^*$ の製造	4
1. $^{35}S$ の製造	1	2.1.6 硫化カドミウム $CdS^*$ の製造	4
1.1 陽イオン交換法	1	2.1.7 硫化鉄 $FeS^*$ の製造	4
1.2 陰イオン交換法	1	2.1.8 比放射能の低い $FeS^*$ , $CdS^*$ の製造	4
1.3 沈殿法	2	2.1.9 チオシアン酸カリウム $KCNS^*$ の製造	5
1.4 アルミナカラム法	2	2.2 $S^*O_2$ への還元	5
2. 標識化合物の製造	2	2.2.1 $S^*O_2$ への還元と亜硫酸ナトリウム $Na_2S^*O_3$ , 亜硫酸カリウム $K_2S^*O_3$ の製造	5
2.1 $H_2S^*$ への還元	3	2.2.2 チオ硫酸ナトリウム $Na_2SS^*O_3$ の製造	5
2.1.1 乾式法	3	あとがき	6
2.1.2 湿式法	3		
2.1.3 単体イオウ $S^*$ の製造	4		
2.1.4 硫化ナトリウム $Na_2S^*$ の製造	4		

## Contents

Introduction	1	2.1.6 Preparation of cadmium sulfide $CdS^*$	4
1. Production of $^{35}S$	1	2.1.7 Preparation of iron sulfide $FeS^*$	4
1.1 Cation-exchange method	1	2.1.8 Preparation of $FeS^*$ and $CdS^*$ of low specific activity	4
1.2 Anion-exchange method	1	2.1.9 Preparation of potassium thiocyanate $KCNS^*$	5
1.3 Precipitation method	2	2.2 Reduction to $S^*O_2$	5
1.4 Alumina column-chromatography method	2	2.2.1 Reduction to $S^*O_2$ and preparation of sodium sulfite $Na_2S^*O_3$ and potassium sulfite $K_2S^*O_3$	5
2. Preparation of labelled compounds	2	2.2.2 Preparation of sodium thiosulfate $Na_2SS^*O_3$	5
2.1 Reduction to $H_2S^*$	3	Conclusion	6
2.1.1 Dry method	3		
2.1.2 Wet method	3		
2.1.3 Preparation of elementary sulfur $S^*$	4		
2.1.4 Preparation of sodium sulfide $Na_2S^*$	4		
2.1.5 Preparation of potassium sulfide $K_2S^*$	4		

## まえがき

$^{35}\text{S}$  は普通は塩化カリウムを原子炉で中性子照射し、 $^{35}\text{Cl}(n, p)^{35}\text{S}$  の反応で製造する。この際に同時に幾つかの反応が起こり、 $^{35}\text{S}$  をターゲットおよびこれら副成反応生成物から分離しなければならない。TABLE 1 に塩化カリウムの中性子照射に関する諸数値を示す。

中性子照射した塩化カリウムから  $^{35}\text{S}$  は通常無担体硫酸  $\text{H}_2^{35}\text{SO}_4$  の形で製造される。この他に  $^{35}\text{S}$  は種々の化学形で使用されるが、これら  $^{35}\text{S}$  の標識化合物のほとんどすべては硫酸の形で分離された  $^{35}\text{S}$  あるいは中性子

照射した塩化カリウムから直接製造されている。

$^{35}\text{S}$  の製造およびその標識化合物の製造については多くの方法が報告されており、製造法についてはすでに  $^{32}\text{P}$ 、 $^{131}\text{I}$  の製造とあわせて JAERI-4027<sup>1)</sup> に簡単にレビューした。

この報告では  $^{35}\text{S}$  標識化合物の製造を開始するにあたり、最近の報告を加えて  $^{35}\text{S}$  の製造法を比較的詳細にレビューし、 $^{35}\text{S}$  の主な化合物の製造法のうちで実用的と思われるものについては内容の詳細をも集録した。

TABLE 1 Values related to neutron irradiation of KCl

Nuclide	Abundance	Reaction	Half-life	Activation cross-section	Saturation yield**
$^{35}\text{Cl}$	75.53%	$(n, p)^{35}\text{S}$	87.1 d	0.19 b	33.0 mc/g KCl
		$(n, \alpha)^{32}\text{P}$	14.3 d	15m b*	2.5 mc/g KCl
		$(n, \gamma)^{36}\text{Cl}$	$3.2 \times 10^5$ y	30 b	4.76 c/g KCl
$^{37}\text{Cl}$	24.47%	$(n, \gamma)^{38}\text{Cl}$	37.5 m	0.56 b	30 mc/g KCl
$^{41}\text{K}$	6.91%	$(n, \gamma)^{42}\text{K}$	12.47 h	1.1 b	15.8 mc/g KCl

\* The value refers to that for fission neutrons.

\*\* The values are calculated assuming neutron flux as  $1 \times 10^{12} \text{n/cm}^2/\text{sec}$ .

## 1. $^{35}\text{S}$ の製造

中性子照射した塩化カリウムから  $^{35}\text{S}$  を製造するには  $^{40}\text{K}$ 、 $^{42}\text{K}$ 、 $^{36}\text{Cl}$  および  $^{32}\text{P}$  (無視できないほどに生成しているならば) から分離しなければならない。この  $^{32}\text{P}$  は速中性子による反応で生成するので、炉心を離れた場所で照射すれば  $^{35}\text{S}$  に比較して  $^{32}\text{P}$  の生成量を大きく下げることができる<sup>2)</sup>。

$^{35}\text{S}$  の分離法を利用される基本方法について分類してまとめてみた。

### 1.1 陽イオン交換法

最も簡単な方法で、塩化カリウムの水溶液を水素形の陽イオン交換樹脂柱に流し、カリウムを除いて流出液を蒸発し塩化水素を除けば  $\text{H}_2^{35}\text{SO}_4$  が残る<sup>3) 4) 5) 6)</sup>。  $^{35}\text{S}$  は酸化剤を加えないでも  $\text{SO}_4^{2-}$  の形に酸化されている<sup>6)</sup>。

この方法の欠点はスルホン酸系の強酸性陽イオン交換樹脂を用いた場合、樹脂の分解生成物が比放射能を低下

させることである。特に多量のターゲットを処理する場合にはこの影響も大きく、また処理時間も長くなる。固体炭酸で冷却した塩化カリウムの濃縮液に塩化水素を通じて塩化カリウムを沈殿させろ別するとこの方法だけでも 99.8% 程度のターゲットを除くことができるが<sup>3)</sup>、さらに陽イオン交換樹脂で処理すれば品質はより向上する<sup>5)</sup>。

同時に生成した  $^{32}\text{P}$  が無視できない場合には塩化カリウム溶液から  $^{32}\text{P}$  を水酸化鉄と共沈させたり<sup>4)</sup>、アルミニウムの削り屑のカラムに流して除いたり<sup>6)</sup>、樹脂柱で処理したのち鉄形の陽イオン交換樹脂を用いて除去したりする方法がとられる<sup>5)</sup>。

### 1.2 陰イオン交換法

塩化カリウムの水溶液を塩素形の陰イオン交換樹脂柱に流し  $^{32}\text{P}$ 、 $^{35}\text{S}$  を吸着させ、塩酸で順次  $^{32}\text{P}$ 、 $^{35}\text{S}$  を溶

分離する<sup>10)11)</sup>. この方法では  $^{35}\text{S}$  とターゲット・ $^{32}\text{P}$  の分離が容易におこなえる. しかし塩化カリウムの濃度が薄いことが必要で (0.1~0.01 M), 大量のターゲットの処理には適当でない. この欠点を除くために, 塩化カリウムの熱飽和溶液にエタノールを加えて大部分の塩化カリウムを沈殿・ろ別し, ろ液を陰イオン交換法で処理する方法も報告されている<sup>12)</sup>.

### 1.3 沈 殿 法

塩化カリウム溶液から  $^{35}\text{S}$  をクロム酸バリウムと共沈させる.  $^{35}\text{S}$ ,  $^{32}\text{P}$  を含む沈殿を塩酸に溶解し, クロム酸をエタノールで還元する. この溶液からアンモニア水で水酸化クロムを沈殿させると  $^{35}\text{S}$  が共沈し, これをろ別・溶解後陽イオン交換樹脂柱に流してクロムを除く<sup>13)</sup>.

$^{35}\text{S}$  をともなうクロム酸バリウムを炭酸カリウム溶液に溶解し, これをリン酸と銅粉を含む容器に移し加熱し

て硫酸を二酸化硫黄に還元し, 窒素気流で過酸化水素あるいは水酸化ナトリウムを含む捕集液に導いて, 硫酸あるいは亜硫酸塩として捕集する<sup>14)</sup>.

### 1.4 アルミナカラム法

比較的新しく開発された簡便な方法である. 種々の塩化物溶液から  $^{35}\text{S}$  をアルミナカラムを用いて分離する方法<sup>15)</sup>が発表されて以来, これを  $^{35}\text{S}$  の製造に利用した報告が種々発表されている<sup>16)~19)</sup>. 中性子照射した塩化カリウムの溶液 (2 M KCl, 0.5 M HCl) をアルミナカラムに流し,  $^{35}\text{S}$ ,  $^{32}\text{P}$  を吸着させる. カラムを 0.5 M 塩酸, 水で洗浄したのち 0.2 M アンモニア水で  $^{35}\text{S}$  を分離し, 分離液をさらに陽イオン交換樹脂で精製する<sup>19)</sup>. アルミナカラムを用いた分離の細かい条件については MILENKOVIC らの報告を参照されたい<sup>19)</sup>.

## 2. 標 識 化 合 物 の 製 造

硫酸あるいはその塩以外の  $^{35}\text{S}$  の化合物は TABLE 2 に示したように多種類のものが製造されている. このような化合物の合成法については HERBER ら<sup>20)</sup> が多くの化合物について詳細にまとめている.

本調査報告にはこのような多くの化合物のなかから種々の無機あるいは有機化合物の製造に適当な starting material となるような単体イオン, 硫化物, 亜硫酸塩など幾つかの化合物を取り上げた.

$^{35}\text{S}$  の標識化合物の製造には中性子照射した四塩化炭素から  $^{35}\text{SO}_2$  を得る方法<sup>21)</sup>や, 特別に前処理した塩化カリウム結晶を照射して  $^{35}\text{S}^{2-}$  を得る方法<sup>22)</sup>などが報告されている. 多量にかつ安全に製造するには中性子照射した塩化カリウム中に  $^{35}\text{SO}_4^{2-}$  として生成した  $^{35}\text{S}$  あるいはこれを分離して得られる無担体  $\text{H}_2^{35}\text{SO}_4$  溶液から出発するのが適当である.

硫酸またはその塩を starting material として他の  $^{35}\text{S}$  化合物を製造するには, 担体を加えてこれらを  $\text{S}^*\text{O}_2$  あるいは  $\text{H}_2\text{S}^*$  に還元し, 適当な吸収剤に吸収させてから他の化合物に変える.  $\text{H}_2\text{S}^*$  からは種々の硫化物, 単体イオン, チオシアン酸などが製造できる.  $\text{S}^*\text{O}_2$  からは亜硫酸塩, チオ硫酸塩などが製造できる.

中性子照射した塩化カリウムあるいは  $\text{H}_2^{35}\text{SO}_4$  溶液からの  $^{35}\text{S}$  標識化合物の合成は硫酸の還元と, 発生する  $\text{H}_2\text{S}^*$ ,  $\text{S}^*\text{O}_2$  の捕集が問題であり, ここでは  $^{35}\text{S}$  標識化

TABLE 2  $^{35}\text{S}$ -labelled compounds supplied from AEE

Compounds	Form	Specific Activity, mc/mM	
BaS	Solid or Ba(OH) <sub>2</sub> solution	1	50
CdS		1	50
H <sub>2</sub> S		10	100
H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	2.5% solution	5	25
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	98% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2	20
KCNS		5	100
MoS <sub>2</sub>		1	
NaHS	aqueous solution	5	25
NaHSO <sub>3</sub>	aqueous solution	5	25
Na <sub>2</sub> S	freeze dried solid	2	25
Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	freeze dried solid	2	25
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	anhydrous solid or solution	1	30
P <sub>2</sub> S <sub>5</sub>		2	25
P <sub>4</sub> S <sub>3</sub>		2	25
PSCl <sub>3</sub>		5	25
S	crystal in benzene	up to	30
		250~1000	
SCl <sub>2</sub>		5	
S <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>		2	25
SO <sub>2</sub>		10	100
SO <sub>3</sub>	solid	2	20
SOCl		5	25

化合物の製造に関する種々の報告をこの還元捕集法を主にまとめてみた。

## 2.1 H<sub>2</sub>S\* への還元

硫酸塩から H<sub>2</sub>S\* を製造する方法として乾式と湿式の二つがある。

### 2.1.1 乾式法

BaS\*O<sub>4</sub>, CaS\*O<sub>4</sub> などを水素<sup>29)</sup><sup>30)</sup>, 一酸化炭素<sup>26)</sup> ふんい気中で高温で加熱し, 硫化物に還元する方法である。この方法は炭素や金属カリウムで還元する方法よりも簡便であるが, 水素の使用は爆発の危険のほかに少量の H<sub>2</sub>S\* を発生する難点がある<sup>26)</sup>。

水素による還元については CASE ら<sup>30)</sup>が詳細に報告している。

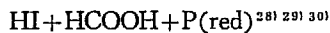
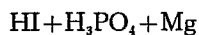
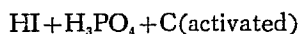
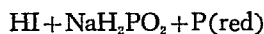
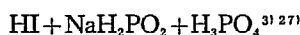
一酸化炭素による還元の例として<sup>26)</sup>, 10 mc の H<sub>2</sub><sup>35</sup>SO<sub>4</sub> 溶液に 64.2 mg の硫酸ナトリウムを加え, 塩化バリウムで BaS\*O<sub>4</sub> の沈殿を作る。これを標準の分析法にしたがって焼いたのち石英管中で 30 分間一酸化炭素気流中で 850°~900°C で BaS\* に還元する。五酸化リンの乾燥器中で放冷したのち硫酸で分解し H<sub>2</sub>S\* を発生させる。BaS\* は不安定でただちに次の処理にはいる必要がある。収率はほとんど 100% である。

### 2.1.2 湿式法

ヨウ化水素を主にした還元剤と塩化錫(II)を主にした還元剤の利用が報告されている。

#### ○ ヨウ化水素系の還元

この系統の還元剤としては



などが用いられている。これらの中では 40% のヨウ化水素と濃ギ酸・赤リンを用いる最後のものが比較的低温の反応で収率が高い点で優れているといわれる<sup>28)</sup>。

Fig. 1 のような装置で<sup>28)</sup>, 照射した塩化カリウム (20 g 以下) に 5 mM の担体 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, (2.5 g P+23.5 ml 40% HI+12.5 ml HCOOH)<sup>29)</sup> または (5 g P+47 ml 40% HI+25 ml HCOOH)<sup>29)</sup> を加え, 15 分間窒素気流で混合攪拌したのち還元冷却しながら 150°C に 2 時間保つ。発生する H<sub>2</sub>S\* は窒素気流で捕集液中に運ばれる。この方法で 0.5 c 程度の <sup>35</sup>S が還元回収される<sup>28) 29)</sup>。

H<sub>2</sub><sup>35</sup>SO<sub>4</sub> 溶液から出発する方法として<sup>30)</sup>, 1 c の H<sub>2</sub><sup>35</sup>SO<sub>4</sub> 溶液に 10 mM の硫酸ナトリウムを加え, 2 ml に濃縮, (5 g P+33 ml 57% HI+25 ml HCOOH) を加え,

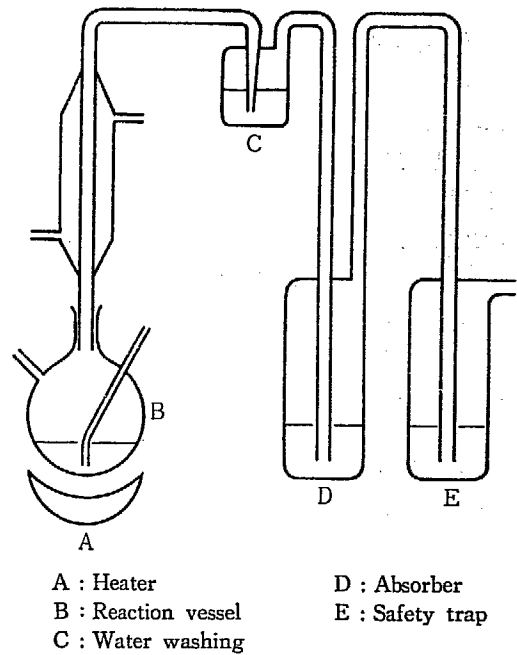


Fig. 1 Apparatus for reduction of sulfate to H<sub>2</sub>S

窒素気流下で反応物が 150°C になるまで還流加熱する。57% HI のかわりに 40% HI を用いると Fig. 1 の水洗ビンに単体イオウ S\* がたまり, 副産物として回収できる<sup>28) 29)</sup>。

還元剤として 90 部 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>+60 部 KI+20 部 NaH<sub>2</sub>P O<sub>2</sub> を用い塩化カリウムから直接還元する方法も報告されている<sup>3)</sup>。この種の方法の欠点は PH<sub>3</sub> が発生し, これが硫化水素の捕集液中に混入することである。Cd<sup>2+</sup> 溶液を吸収剤として用いた場合 CdS\* の約 10% が Cd<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> と報告されている<sup>3)</sup>。

次亜リン酸を用いた還元には, 100 cc d. 1.7 HI+75 cc 85% HCOOH+1 g NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub> 混合物を 5 cc/3 mg Na<sub>2</sub>S\*O<sub>4</sub> の割合で用いた報告もある<sup>27)</sup>。

#### b. 塩化錫系の還元<sup>31)</sup>

この還元法はもともと硫酸塩の分析に利用された<sup>32) 33)</sup> ものであるが, CIFKA<sup>31)</sup> が <sup>35</sup>S 標識化合物の製造に応用した。147 ml H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>(d. 1.7) と 50 g SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O を混合し, 塩化水素の発生が完全に止まり, 300°C に達するまで加熱する。H<sub>2</sub><sup>35</sup>SO<sub>4</sub> 溶液に 0.5~1.5 g 硫酸カリウムを加え, 約 2 ml に濃縮する。これに還元剤 20 ml を加え, 窒素を流して加熱する。200~250°C に達すると反応物は単体硫黄で黄色を呈する。この温度に 30~40 分間保つと H<sub>2</sub>S\* を発生して脱色する。完全に脱色したのちさらに 5 分間加熱する。収率は 95~98% である。

この方法の特長は, 還元剤の組成が簡単で安定なこと, 不溶性硫酸塩を還元すること (1 g BaS\*O<sub>4</sub> の 74% を 2 時間で還元), ヨウ化水素・塩化水素の発生がないこと, ほとんど計算量の水酸化アルカリ (5% 過剰が望ましい) に吸収させることができ, かつ収率が高いことなどがあげられる<sup>31)</sup>。

### 2.1.3 単体イオウ $\text{S}^*$ の製造

硫酸を還元して発生した硫化水素  $\text{H}_2\text{S}^*$  を適当な酸化剤に吸収させるか、一旦水酸化アルカリに吸収させ、酸化剤で酸化してからベンゼンに抽出する。PLEJEWSKI らの報告<sup>28)</sup>では、 $\alpha$  に述べたように  $\text{H}_2\text{S}^*$  の発生と同時に副産品として得られる。

$\text{H}_2\text{S}^*$  に対する酸化剤としては単体ヨウ素の塩酸溶液、フェリシアン酸カリウムのアルカリ性溶液が用いられている。後者は特に、アルカリ性で酸化することにより  $\text{H}_2\text{S}^*$  の散逸の惧れがなく、単体イオウをただちにベンゼンに抽出してベンゼン溶液が得られる。

直接の酸化剤としては 2.25 mM のフェリシアン酸カリウムと 12.4 mM の炭酸カリウムを含む 100 ml の水溶液<sup>29)</sup> ヨウ素を含む 2 N 塩酸溶液<sup>3)</sup> などが報告されている。前者の場合には、Fig. 1 のような装置を用い、安全トラップには 100 ml の 0.3 N サク酸カドミウムのエタノール溶液を置く。還元反応終了後水洗ビンの水と捕集剤を合わせ、100 ml のベンゼンと 15 分間振って  $\text{S}^*$  を抽出し、ベンゼン溶液を水で洗浄する。これを減圧蒸留すれば  $\text{S}^*$  結晶が得られる。収率は 92~97% で数  $\mu\text{c}$  ~100 mc の製造ができる。 $\text{I}_2$  を用いた場合には生じたコロイド状イオウの沈殿をロ別し、数時間 105°C に熱し結晶としたのちトルエンで再結晶する<sup>3)</sup>。

水酸化アルカリに吸収させてから酸化する方法としては<sup>30)</sup>  $\text{H}_2\text{S}^*$  を吸収させた 100 ml の 0.3 N 水酸化ナトリウム溶液に 100 ml のベンゼンを加え、1 N 塩酸で pH 9 にする。22.5 mM のフェリシアン酸カリウムと 12.4 mM の炭酸カリウムを含む 100 ml の水溶液を滴下しつつ激しく攪拌する。酸化されて生じた  $\text{S}^*$  は逐次ベンゼンに溶解する。ベンゼン層を分離し水洗したのち減圧蒸留して  $\text{S}^*$  の結晶を得る。

変わった酸化法としては ORNL で用いられている放電による方法<sup>31)</sup> がある。 $\text{BaS}^*$  をリン酸で分解して発生した  $\text{H}_2\text{S}^*$  を白金電極をつけた放電管に集め、減圧にし電極をテスラー線輪につなぎ、グロー放電により  $\text{H}_2\text{S}^*$  を分解する。器壁、電極に付着する  $\text{S}^*$  を温いベンゼンで洗い流す。

### 2.1.4 硫化ナトリウム $\text{Na}_2\text{S}^*$ の製造

$\text{H}_2\text{S}^*$  を水酸化ナトリウム溶液に吸収させる。捕集剤として 50 ml の 0.3 N 水酸化ナトリウムアルコール溶液<sup>28)</sup> あるいは水冷した計算量より 5% 過剰の 1 N 水酸化ナトリウム水溶液<sup>31)</sup> を用いる。1 キュリー程度製造できる。

$\text{H}_2\text{S}^*$  の捕集ビンののちにさらに安全のためにトラップを設ける。これには 2 M の  $\text{Cd}^{2+}$  メタノール溶液<sup>28)</sup>、0.3 N サク酸カドミウム溶液<sup>29)</sup>、10% 水酸化ナトリウム水溶液<sup>31)</sup> などが用いられる。

### 2.1.5 硫化カリウム $\text{K}_2\text{S}^*$ の製造

$\text{Na}_2\text{S}^*$  と同様に  $\text{H}_2\text{S}^*$  を水酸化カリウムに吸収させる。50 ml の 0.3 N 水酸化カリウムのアルコール溶液<sup>28)</sup> または 1/2 当量のカリウムエチレート中に捕集して  $\text{KHS}^*$  とし、さらに 1/2 当量のエチレートを加える。 $\text{K}_2\text{S}^*$  の沈殿を防ぐためには濃度を 0.3% 以下にする<sup>3)</sup>。

硫酸を還元して得られた  $\text{BaS}^*$  から製造する方法<sup>31)</sup> として、Fig. 2 の A に  $\text{BaS}^*$  75.5 mg を入れ、B に 105 mg の水酸化カリウムと 2 ml の水を入れる。A に 1.5 ml の 10% 硫酸を滴下し、冷却して 48 時間放置する。

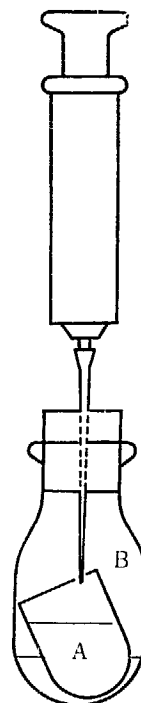


Fig. 2 Apparatus to decompose  $\text{BaS}$  to  $\text{H}_2\text{S}$

### 2.1.6 硫化カドミウム $\text{CdS}^*$ の製造

$\text{H}_2\text{S}^*$  を 50 ml の 0.3 M  $\text{Cd}^{2+}$  のメタノール溶液<sup>28)</sup>、計算量の倍量のサク酸カドミウムを含む pH 1 の水溶液<sup>3)</sup> に吸収させる。 $\text{CdS}$  の沈殿をロ別、水洗して五酸化リンで乾燥する<sup>28)</sup>。

$\text{CdS}^*$  は不溶性の硫化物としては比較的安定であるが、50 mc/mM 以上のものを 1 か月以上貯蔵することは避けたいほうがよい<sup>3)</sup>。~0.5 c まで製造できる。

### 2.1.7 硫化鉄 $\text{FeS}^*$ の製造

$\text{H}_2\text{S}^*$  を 20 ml の 0.3 M  $\text{Fe}^{2+}$  水溶液に捕集する<sup>28)</sup>。 $\text{FeS}^*$  の沈殿をロ別、水洗してからエタノール、エーテルで洗浄し五酸化リンで乾燥する。

### 2.1.8 比放射能の低い $\text{FeS}^*$ 、 $\text{CdS}^*$ の製造

比放射能の低い均一な化合物の製法で、上記の方法により照射度の低い塩化カリウムから出発するか、または

次のようにして製造する<sup>26)</sup>。

55 mc 以下の  $\text{Na}_2^{35}\text{S}$  で標識した  $\text{Na}_2\text{S}^*$  15.6 g (0.2 M) を中性子照射した塩化カリウムに加えて 50 ml の水溶液とする窒素を通じ 22 ml の濃硫酸を滴下し、発生する  $\text{H}_2\text{S}^*$  を 200 ml の  $2\text{MCd}^{2+}$  メタノール溶液または 200 ml の  $3\text{M Fe}^{2+}$  水溶液に吸収させる。50 mc まで製造することができ、2.8 mc/g Fe, 1.7 mc/g Cd が得られる。

2.1.9 チオシアン酸カリウム  $\text{KCNS}^*$  の製造

1 g のシアン化カリウムと 2 倍過剰の  $\text{S}^*$  1 g を 100 ml の 80% エタノールと  $80^\circ\text{C}$  で約 4 時間還流加熱する。すべてのシアン化カリウムが反応し、過剰のイオウをロ別する。収率はシアン化カリウムに対してほとんど 100% である<sup>34)</sup>。

$\text{KCN} + \text{S}^* \rightarrow \text{KCNS}^*$  の反応は低収率で、 $\text{K}_2\text{S}^* + \text{BrCN}$  の反応を用いる方法が報告されている<sup>26)</sup>。Fig. 2 の B に得られた  $\text{KOH-KS}^*$  溶液に  $80^\circ\text{C}$  で新しい臭化シアノゲンを 43 mg, 22 mg, 22 mg の 3 回に分けて 10 分間隔で加えて得られる。収率は  $\text{BaS}^*$  に対して 72% である。

溶液から純粋な  $\text{KCNS}^*$  を高収率で得るには、さらに 300 mg のチオシアン酸カリウムを加え、1 N 塩酸で中和したのち減圧で蒸発乾固し、残渣を沸騰するエタノールで 3 回抽出し、これを蒸発乾固したのち 50 ml のサク酸エチルで 3 回抽出する。サク酸エチルを減圧にして除き、エタノールで 4 回再結晶する。266 mg の  $\text{KCNS}^*$  が得られた<sup>26)</sup>。

2.2  $\text{S}^*\text{O}_2$  への還元

2.2.1  $\text{S}^*\text{O}_2$  への還元と亜硫酸ナトリウム  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

$\text{S}^*\text{O}_2$ , 亜硫酸カリウム  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$  の製造

$\text{BaS}^*\text{O}_4$  を赤リンで還元する方法が用いられる<sup>31) 35) 36)</sup>。60~230 mg の  $\text{BaS}^*\text{O}_4$  を 1.6~2.4 倍量の赤リンと混合し酸素気流中で燃す。反応終了後 5 g のリン酸カリウムを含む 50 ml の 85% リン酸を滴下する。50 分間酸素気流中で蒸留し、 $\text{S}^*\text{O}_2$  を 25 ml 0.1 N 水酸化カリウムに吸収させる。収率は約 70% である<sup>35)</sup>。

$\text{BaS}^*\text{O}_4$  と赤リンの等量混合物を空気を通してながら燃焼させる。 $\text{S}^*\text{O}_2$  は液体チッ素、エタノールで冷却したトラップに捕集する。燃焼は約 1 時間続き、この後トラップの冷却を除き、 $\text{S}^*\text{O}_2$  を空気流で薄い水酸化ナトリウム水溶液に送る。最少 100 mg の  $\text{BaS}^*\text{O}_4$  を必要とし、~50 mc/mM の製品が得られる。収率は 30~40% である。Fig. 3 に燃焼部の略図を示す<sup>3)</sup>。

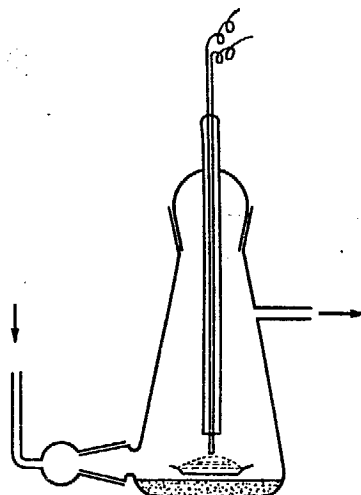


Fig. 3 Reduction apparatus of  $\text{BaSO}_4$  to  $\text{SO}_2$

赤リンによる還元は空気流下では収率が低いといわれ<sup>36)</sup>、また五酸化リンが吸収ビンに運ばれることを防ぐ工夫が必要である<sup>35)</sup>。

$^{35}\text{S}$  の製造として報告された方法であるが、 $^{35}\text{SO}_4^{2-}$  を銅で還元する方法もある<sup>14)</sup>。これについては先に述べた。 $\text{S}^*\text{O}_2$  は単体  $\text{S}^*$  を燃しても得られるが、この場合には少量の  $\text{S}^*\text{O}_3$  を生ずるといわれる<sup>36)</sup>。

$\text{Na}_2\text{S}^*\text{O}_3$  は不安定で、50 mc/mM のものは 3 週間で完全に  $\text{Na}_2\text{S}^*\text{O}_4$  に酸化されたと報告されている<sup>31)</sup>。

2.2.2 チオ硫酸ナトリウム  $\text{Na}_2\text{SS}^*\text{O}_3$  の製造

亜硫酸ナトリウムと過剰のイオウを反応させて製造する。 $\text{Na}_2\text{S}^*\text{O}_3$  と S を用いた場合は inner sulfur が、 $\text{Na}_2\text{SO}_3$  と  $\text{S}^*$  を用いた場合は outer sulfur が標識される。(Fig. 4)

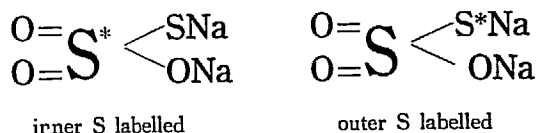


Fig. 4 Thiosulfate labelled with  $^{35}\text{S}$

2.5 g の  $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  と 2 当量のイオウ (0.7 g) に 25 ml の水を加え 7 時間還流煮沸したのち過剰のイオウをロ過する。この方法では亜硫酸ナトリウムの全量が反応している。合成した  $\text{Na}_2\text{SS}^*\text{O}_3$  中に混入する単体イオウはロ過を注意深くおこなうことにより、また  $\text{SO}_3^{2-}$  の混入はイオウの過剰と十分な反応時間で防ぐことができる。収率は  $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  について 99% 以上である<sup>34)</sup>。

$\text{Na}_2\text{SS}^*\text{O}_3$  は乾いた状態が溶液より安定である<sup>31)</sup>。



## あ と が き

中性子照射した塩化カリウムからの  $^{35}\text{S}$  の製造法には種々あるが、それぞれ長所、短所があり、結局は目的の製造量、照射量、照射条件などから適当な方法を選ぶことが望ましい。

$^{35}\text{S}$  標識化合物の製造は、四塩化炭素あるいは特別に前処理した塩化カリウム結晶を照射する方法は、照射の安全、ターゲット調製の手数、製造量などを考慮すると不適当と思われる。starting material として中性子照射した塩化カリウムを用いるのがよい。

種々の無機、有機標識化合物の製造に必要な硫化物、

単体イオン、亜硫酸塩の製造は、中性子照射した塩化カリウムを直接ヨウ化水素、塩化錫(II)で還元するか、 $\text{BaS}^*\text{O}_4$  を赤リンで還元して容易に製造できる。硫酸を銅粉で還元する方法も湿式法として簡便で実用的な方法と思われる。

$^{35}\text{S}$  の標識化合物は TABLE 1 に示したように種々のものが販売されているが、これらはほとんどここにレビューした物質から製造できる。TABLE 3 にこのような  $^{35}\text{S}$  標識化合物製造の系統図を示した。実際の製法は HERBER<sup>22)</sup>, BRAUER<sup>27)</sup> らがまとめている。

TABLE 3 Preparation method of some  $^{35}\text{S}$ -labelled compounds

Starting material	Reducing agent	Absorber	Product	Further synthesis
KCl or $\text{H}_2^{35}\text{SO}_4$	HI + $\text{H}_3\text{PO}_4$ + HCOOH or $\text{H}_3\text{PO}_4$ + SnCl <sub>2</sub>	KOH	$\text{K}_2\text{S}^*$	
		NaOH	$\text{Na}_2\text{S}^*$	
		$\text{Cd}^{2+}$	$\text{CdS}^*$	
		$\text{Fe}^{2+}$	$\text{FeS}^*$	
		$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ or $\text{I}_2$ in HCl	$\text{S}^*$	$\text{S}^* + \text{PCl} \rightarrow \text{PS}^*\text{Cl}_3$ , $\text{S}^* + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{S}^*\text{Cl}_2$ , $\text{S}_2^*\text{Cl}_2$ , $\text{S}^*\text{Cl}_2 + \text{SO}_3 \rightarrow \text{S}^*\text{OCl}_2$ , $\text{S}^* + \text{KCN} \rightarrow \text{KCNS}^*$ , $\text{S}^* + \text{Na}_2\text{SO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{S}_2^*\text{O}_3$ (outer $\text{S}^*$ ), $\text{S}^* + \text{P} \rightarrow \text{P}_2\text{S}_5^*$
KCl	Cu	NaOH	$\text{Na}_2\text{S}^*\text{O}_3$	
$\text{BaS}^*\text{O}_4$	$\text{H}_2$ or CO red P	NaOH	$\text{BaS}^*$	$\text{BaS}^* + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{S}^*$
		KOH	$\text{Na}_2\text{S}^*\text{O}_3$	$\text{Na}_2\text{S}^*\text{O}_3 + \text{S} \rightarrow \text{Na}_2\text{S}_2^*\text{O}_3$ (inner $\text{S}^*$ )
		KOH	$\text{K}_2\text{S}^*\text{O}_3$	

## 参 考 文 献

- 1) N. SHIBATA, E. SHIKATA: Methods of Production of Phosphorus-32, Sulfur-35, and Iodine-131, *JAERI-4027* (1964).
- 2) E. SHIKATA: Research of Radioisotope Production with Fast Neutrons, (IV) Investigation of (n, p) and (n,  $\alpha$ ) reactions on  $^{35}\text{Cl}$ , *J. Atom. Ener. Soc. Japan*, 5, 269-272 (1963), No. 4.
- 3) E. DE LA GUERONNIERE, R. HENRI: Preparation de  $^{35}\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2$  et de quelques autres composés minéraux simples marqués a  $^{35}\text{S}$ , *Rapport C. E. A.*, n. 858 (1958).
- 4) M. KUCHARSKI, R. PLEJEWSKI: Die Herstellung trägerfreier Schwefelsäure ( $^{35}\text{S}$ -markiert), *Kernenergie*, 4, 445-448 (1961).
- 5) F. HUDSWELL, B. J. MILES, B. R. PAYNE, J. A. PAYNE, P. SCAGILL, K. J. TAYLOR: The Preparation for Dispensing of Miscellaneous Radioisotopes, *A. E. R. E. I/R 1386* (1954).
- 6) A. F. RUPP: *Large-Scale Production of Radioisotopes*, P. /314 (1956).
- 7) Y. JOLCHINE: La préparation des radioéléments les plus importants, *Bull. D'Informations Scientifique et Technique*, 51, 34-40 (1961).
- 8) K. KIMURA, N. SHIBATA, T. MOCHIZUKI, H. AMANO, E. SHIKATA, T. ITO, T. MOKI: Production of Radioisotopes in JRR-1, (III) Test production of S-35, *Proceeding of the 4th Japan Conference on Radioisotopes*, 491

- (1962).
- 9) M. B. WILK: Preparation and Extraction of  $S^{35}$ , *Can. J. Res.*, **27**, Sec. B, 475-488 (1949), No. 6.
  - 10) A. A. ABDELL-RASSOUL, A. ABDEL-AZIZ: Further studies on the Production of Carrier-free Sulfur-35 from Pile Irradiated Potassium Chloride Targets, *Z. anorg. allgem. Chem.*, **330**, 91-95 (1964), June.
  - 11) R. G. DESHPANDE: Extraction of  $^{35}\text{S}$  Sulfur from Pile-irradiated Potassium Chloride, *J. Chromatography*, **2**, 117-118 (1959).
  - 12) E. SHIKATA: Production of  $^{35}\text{S}$  by the Neutron Irradiation on Potassium Chloride, *J. Atom. Energ. Soc. Japan*, **5**, 644-651 (1963), No. 8.
  - 13) R. MÜNZE: Spezielle Fragen der Produktion radioaktiver Nuklide, *Isotopentechnik*, **2**, 23-27 (1962), Heft. 1.
  - 14) J. O. ABELLÁN, J. ORTEGA, S. NUÑEZ, S. N. CUBERO: Preparation de  $\text{S}^{35}\text{O}_4^{2-}$  et  $\text{S}^{35}\text{O}_4\text{H}_2$  sans Entraîneur, *Inter. J. Appl. Rad. Isot.*, **15**, 43-47 (1964).
  - 15) S. R. VELJKOVIC, S. M. MILENKOVIĆ: Concentration of Carrier-free Radioisotopes by Absorption, P/467.
  - 16) R. PLEJEWSKI, M. KUCHARSKI: Neues Verfahren zur Herstellung von trägerfreier  $\text{H}_2^{35}\text{SO}_4$  im Produktionsmasstab, *Kernenergie*, **7**, 38-40 (1964) Heft. 1.
  - 17) D. GEITHOFF, V. SCHNEIDER: Die Herstellung der Radionuklide  $^{32}\text{P}$ ,  $^{35}\text{S}$  und  $^{131}\text{I}$  aus bestrahlten Materialien und die Herstellung von kolloidalem Radiogold, *Atompraxis*, **7**, 423 (1961).
  - 18) S. MILENKOVIĆ, Č. TEOFILOVSKI, Z. DIZDAR, Lj. BIRCĀNIN, A New Procedure for the Production of Carrier Free  $^{35}\text{S}$ , *Bull. Institute Nucl. Sci.*, Boris Kidrich, **12**, 89-95 (1961), No. 258.
  - 19) S. MILENKOVIĆ, Z. DIZDAR, J. L. SERVIAN: Separation of  $^{35}\text{S}$ ,  $^{32}\text{P}$  and  $^{36}\text{Cl}$  on Alumina, *Bull. Institute of Nucl. Sci.*, Boris Kidrich, **12**, 81-88 (1961), No. 257.
  - 20) Catalogue of Radioactive Products, U. K., A. E. E (1964).
  - 21) Isotopes Catalogue, ORNL (1963).
  - 22) Radioéléments artificiels, Frans, Belgique et Italy (1964).
  - 23) R. H. HERBER: *Inorganic Isotopic Synthesis*, W. A. Benjamin Inc., New York (1962).
  - 24) R. H. HERBER: High Specific Activity  $^{35}\text{SO}_2$  from Neutron Irradiated  $\text{CCl}_4$ , *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **16**, 361 (1961).
  - 25) W. S. KOSKI: Preparation of High Specific Activity Hydrogen Sulphide ( $\text{H}_2\text{S}^{35}$ ) from Neutron Irradiated Potassium Chloride, *Nature* **165**, 565-566 (1950), No. 4197.
  - 26) L. ELDJARN: An Improved Method for the Synthesis of Potassium Thiocyanate Labelled with Radioactive Sulfur *Acta Chem. Scandinavica*, **7**, 343-346 (1953).
  - 27) T. WIELAND, H. KRANTZ: Notiz zur einfachen Darstellung von  $^{35}\text{S}$ -Schwefelwasserstoff, *Chem. Ber.*, **91**, 681-682 (1958).
  - 28) M. KUCHARSKI, R. PLEJEWSKI: Methode zur Herstellung von  $^{35}\text{S}$ -Markierten Sulfiden von Natrium, Kalium, Cadmium und Eisen unmittelbar aus dem neutron bestrahlten KCl-Target, *Kernenergie*, **6**, 701-704 (1963), Heft. 12.
  - 29) M. KUCHARSKI, R. PLEJEWSKI: Herstellung von  $^{35}\text{S}$ -markiertem elementarem Schwefel, *Kernenergie*, **7**, 41-42 (1964), Heft. 1.
  - 30) H. L. OTTO, M. WINAND: The Preparation of Curie Quantities of  $\text{S}^{35}$ -labelled Element Sulfur, *Int. J. Appl. Rad. Isot.*, **10**, 130 (1961).
  - 31) J. CIFKA: The reduction of  $^{35}\text{S}$ -labelled Sulphate, *Int. J. Appl. Rad. Isot.*, **14**, 174-176 (1963), No. 3.
  - 32) T. KIBA, T. TAKAYAGI, Y. YOSHIMURA, I. KISHI: Tin (II)-Strong Phosphoric Acid. A New Reagent for the Determination of Sulfate by Reduction to Hydrogen Sulfide, *Bull. Chem. Soc. of Japan*, **28**, 641-644 (1955).
  - 33) T. KIBA, I. TAKAZA, N. SUGISHITA: Rapid Determination of Inorganic Sulfur in Various Forms, Particularly in Sulfide Ores, by the Tin (II)-Strong Phosphoric Acid Reduction Method, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **30**, 972-975 (1957).
  - 34) M. KUCHARSKI, R. PLEJEWSKI: Herstellung von  $^{35}\text{S}$ -markiertem Natriumthiosulfat und Kaliumrhodanid, *Kernenergie*, **6**, 649-650 (1963), Heft. 11.
  - 35) J. FALECKI: Preparation of Aqueous Solutions of  $\text{S}^{35}\text{O}_2$  with Carrier, *PIBJ-38/V*.
  - 36) R. E. JOHNSON, J. L. HUSTON: Preparation of Radioactive Sulfur Dioxide from Barium Sulfate, *J. A. C. S.*, **72**, 1841-2 (1950).
  - 37) G. BRAUER: *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart (1954)
  - 38) F. N. CASE et al.: ORNL Radioisotopes Procedures Manual, *ORNL-3633*, Oak Ridge National Laboratory, U. S. A. (1964).