講演

アクチニド化学に関する最近の研究

Recent Research on the Chemistry of Actinide Elements

By B. B. CUNNINGHAM*

(1965年4月19日(月)日本化学会講堂にて講演)

座長 東京大学 向坊 隆氏

緒言

本日の講演は「アクチニド化学に関する最近の研究」とあるが、この表題は多少の誤解を招くかも知れない。正確に言えば、パークレイのLawrence Radiation Laboratoryで行なわれているごく最近のアクチニド化学研究についての2,3の問題点ということになろう。講演に先立って、Lawrence Radiation Laboratory(UC LRL)について説明しておこう。UCLRLはANL, ORNL, BNL, Los Alamosなどと同様な原子力に関する国立研究所の1つであるが、2つの異なった部門から成り立っている。その1つはBerkeley Laboratoryであり、他の1つはBerkeleyから約60マイル離れたところにあるLivermore Laboratoryである。Livermore Laboratoryは非公開だがBerkeley Laboratoryは公開されており、ここでは外国からの研究者と共同で仕事が行なわれている。

他の国立原子力研究所と比較してUCLRLの特色は、「教育」の面が重視されていることである。ここの研究活動の多くは大学院学生によって行なわれており、所員の多くはカリフォルニア大学の教授で学部または大学院の講座を担当している。研究所の組織は非常に変則なもので、研究グループ間についての明確な命令系統といったものは存在しない。研究テーマは所員によってきめられ、学生達は非常に異なった種類の多くの研究テーマの中から、自由にそのテーマを選択することができる。私の研究グループには現在7人の大学院生と4人のpostdoctoralの研究者がいる。そこでわれわれがとり上げているテーマは大別すると、つぎの5項目に分けることができる。

- 1) 種々の結晶マトリックス中のアクチニドイオンの分光学的および常磁性共鳴の研究である。たと

えば、Amイオンの LaCl_3 単結晶中の吸収スペクトルや蛍光スペクトルなどが挙げられる。結晶マトリックスとしては、 LaCl_3 , La アコ硫酸塩, CaF_2 などの単結晶が用いられた。

- 2) 純粋な化合物および金属の帯磁率に関する研究である。この研究の目的は、アクチニドイオンの電子配置についての知見を得ることであったが、ごく最近では理論的な観点からの興味ももたれている。
- 3) アクチニド化合物および金属のX線回折による研究で、化合物の相転移、熱膨脹についての知見を得るために、 $-150^\circ \sim 800^\circ \text{C}$ でのX線回折を行なっている。
- 4) アクチニド金属の物理的性質の決定についてである。これには結晶構造、相転移、磁気的性質、融点、蒸気圧測定などが含まれる。
- 5) 熱力学的諸量の測定についてである。これには溶液カロリメトリーを含んでおり、温度の関数としての平衡状態の研究が行なわれている。

これらの研究テーマはアクチニド化学の広い領域に亘っているが、すべてをカバーしているわけではない。例えば、アクチニド化学の重要な分野である溶液化学、反応の動力学などに関する研究は含まれていない。

以下最近とり上げられた問題のうち、つぎの3つについて述べることにする：(1)金属Paの製造とその性質、(2)金属Cmの帯磁率、(3)Cf(II)イオンの吸収スペクトル。

I. 金属Paの製造とその性質

1. 金属の製造

* Lawrence Radiation Lab., Univ. of California.

金属 Pa は 1934 年に Grosse と Argruss によってつぎの 2 つの異なった方法で得られた：① Pa_2O_5 の 35 keV 電子照射，② PaCl_5 の熱フィラメント上での熱分解。

また，Zachariasen らは 1954 年につぎの方法で 100 μg 量の金属 Pa の生成を行なった。

彼は金属 Pa の結晶構造が常温で体心正方格子 ($a = 3.925 \pm 0.005 \text{ \AA}$, $b = 3.238 \pm 0.007 \text{ \AA}$) をとることを確かめた。この結果，金属 Pa の配位数は 10 となり (8 個が $3.22 \text{ \AA}$ ，2 個が $3.24 \text{ \AA}$ に存在)，これは非常に珍しい例に属する。

金属 Pa について知られていることは非常に少ないので，われわれは再び金属 Pa を製造し，その性質を調べることを行なった。問題は純度の高い金属をつくることであって，金属の結晶構造およびその性質はしばしばその純度に依存することが知られている。幸い，イギリスの Harwell 研究所でかなり純粋な Pa が得られたので，これを出発物質とした。これは不純物として Nb を数% 含むことが知られていたのを，これを除くためにつぎのような精製法を用いた。

30 mg の Pa_2O_5 を 48% HF の 3 ml に溶解し，つぎに Pa 1 モル当り 2 モルの HF を加えると不溶性の K_2PaF_7 複塩が沈殿する。上澄み液を除いてから，沈殿物になるべく少量 (2 ml 程度) の熱した 5% HF を加える ($> 85^\circ\text{C}$)。 K_2PaF_7 は温度が高いと大きな溶解度をもつので，この溶液を冷却すると美しい針状結晶が得られる。以上の再結晶法をくり返してのち， K_2PaF_7 を濃硫酸中で加熱してフッ化物を除く。ついで 6 N に希釈してから 0.1 N HIO_3 を加えると Pa のヨウ素酸塩が沈殿する。この上澄み液を取り除き，Pa ヨウ素酸塩を 12 M HCl に溶解する。この溶液を温めると Pa_2O_5 が沈殿する。Pa はフッ酸または硫酸中では安定であるが，硝酸，塩酸，過塩素酸などの中では，酸濃度が高くとともに (例えば 12 M HCl 溶液中でも) 加水分解して Pa_2O_5 が沈殿する。かくして得られた試料は，分光分析の結果 Nb およびその他の不純物の存在は全く認められなかった。

つぎに，この酸化物を PaF_4 に変えるために H_2 ガスの存在の下に HF ガスを作用させる。この際 H_2 ガスが存在しないと PaF_5 を生じ，これが直ちに揮発する。 Pa_2O_5 は H_2 ガスにより PaO_2 に還元され，ついで，HF ガスと 600°C で 30 min 反応させることによって，暗褐色または濃褐色の PaF_4 が得られる。この

PaF_4 を Ba によって金属に還元する。

還元装置 (Fig. 1) はすべて金属 Ta 製で，金属 Pa への酸素，チッ素，水分などの混入を避けた。Fig. 1 の Ta ルツボの底に還元剤として金属 Ba をおき，上部のルツボに PaF_4 をおく。ついで，ルツボ内を真空中に引き，誘導加熱炉により加熱する。 PaF_4 は Ba 蒸気と反応して金属に還元される。還元条件が最適であれば，金属 Pa の 1 個の薄片が得られるが，この条件は加熱温度と金属 Pa の融点とに密接に関連している。金属 Pa の融点よりも高い温度で還元を行なえば，1 個の金属 Pa 片が得られるが，それ以下の温度では BaF_2 中に金属 Pa が細かく分散してしまう。この結果，金属 Pa の還元温度としては $1,300^\circ\text{C}$ 以上が望ましいことが明らかになり，これから金属 Pa の融点が $1,300^\circ\text{C}$ 付近であることが示唆された。

実際に少量の試料を使用する場合には，ルツボによる汚染をへらし，かつその回収を容易にするために，ルツボと生成した金属 Pa の接触面積をできるだけ小さく抑えることが望ましい。この目的のために，Fig. 1 の右に示すように Pa フッ化物をラセン状にまいた W 線 (径 0.1 mm ϕ) の上におき，Ba 蒸気により還元を行なわせると，生成した金属 Pa は滴状となってラセン状にまいた W 線内をとおり，W 線の下部で回収される。この方法によると，金属 Pa と W 線の接触面積が小さく抑えられるので，金属が W 線によって汚染される程度は著しく少なくなり，また W は Pa と反応しないので，純度の高い金属 Pa を得ることができる。

Fig. 1 Metal Production Crucible Assembly
(all tantalum components)

2. Pa 金属の融点測定

当時は金属 Pa の融点は測定されていなかったのので，得られた金属についてその融点測定を行なった (Fig. 2)。2 本の独立した W 線を，還元過程において生成する金属 Pa により融着する。W 線の一端を Ta 製容器の上部に固定し，他の一端に Vane をとりつけ，容器全体を真空中に引き，加熱する。Vane の落下した時の温度が融点である。この測定法では，融点が W 線および試料の引張り応力に依存することが予想さ

れたが、計算の結果、この影響は無視しうる程度とわかった。得られた金属 Pa の融点は $1,560^{\circ} \pm 20^{\circ}\text{C}$ で、Pa フッ化物の還元過程で、金属 Pa が約 $1,300^{\circ}\text{C}$ で溶融したと関連して興味深い。これは高度の真空が熱の伝導を妨げ、反応熱によって還元過程での試料温度が 250°C も上昇したものと考えられる。

Fig. 2

Fig. 3 は、Pa などアクチニド金属の結晶構造を示す。アクチニド金属の融点は、Pu, Np を最小として原子番号の関数として、1つのなめらかな変化を示している。この図から、Pa の融点は U と Th の間にあることが推定できる。温度の上昇に伴う金属 Pa の格子定数の変化を知るために、高温での金属 Pa の格子定数を測定したが、直接には転移点を見出しえなかった。しかし、温度の関数としての格子定数の変化から、金属 Pa の熱膨張は a 軸方向で負であることが認められた。したがって、最終的には体心立方格子をとることが予想され、外挿によってこの相転移は約 $1,300^{\circ}\text{C}$ でおこると考えられる。

Fig. 3

一方、Harwell 研究所でも、金属 Pa を加熱しその自己変形の観察による融点の測定が行なわれた。この方法は、初期の金属ウランの融点測定に用いられたが、実験に付随する誤差、たとえば安定な酸化物被膜の存在による誤差などが避けられないとされている。しかし Harwell では、この方法で融点として $1,580^{\circ}\text{C}$ を得た。自己変形法で得られた値がわれわれの結果とよく一致したのは、融点付近での Pa 酸化物が、例え

ば PaO のような形で存在し、非常に揮発性であるためと考えられる。

3. Pa 金属の金属原子価

Pa およびその他のアクチニド金属の金属原子価の決定は興味ある問題である。金属原子価の定義には、いくつかの異なった意見があり、例えば Pauling や Zachariasen などの異なった定義が提案されている。ここでは、私の金属原子価の定義と実験的なアプローチを示そう。多くの希土類金属の帯磁率をとり上げてみると、その有効磁気モーメントは同じ元素の 3 価のイオンを含む化合物のそれとほぼ似た値を示す。したがって、この場合、金属は 3 価の金属イオンと結合にあずかる 3 個の電子とから成ると結論され、その金属原子価は 3 価であると定義する。

金属原子価に対する他のアプローチとしては、金属原子半径に基づくものがある。Fig. 4 に Zachariasen が割り当てたアクチニド元素の金属原子半径を示す。4d 遷移系列の金属元素の格子定数は X 線回折により求め、それから金属結合半径が割り当てられる。彼によると、金属原子価はこの系列の元素では 1 から 10 まで単調に増加し、金属結合半径は金属原子価が変化するにつれて変化する。規格化因子を除けば、一般に 4d 遷移系列を 5d, 6d 遷移系列にまで拡張できる。アクチニド元素を 5f 遷移系列としてよりもむしろ 6d 遷移系列として考えると、アクチニド元素の 1 つについて金属原子価を割り当てることができれば、4d および 6d 遷移系列間の規格化因子が求められる。彼は金属 Th の原子価を 4 価とした。4d 遷移系列で金属原子価が 4 価である Zr と 6d 遷移系列での 4 価である Th について、その金属結合半径の比(Th/Zr)を求めると 1.12 である。この値を用いてすべての 6d 遷移系列の金属結合半径を求めることができる。

Les Éléments "4d"			Les Éléments "5f"		
Valences métallique (v. 5s+4d e ⁻)		Rayons Mesurés (angstrom)		Rayons Prédiré (angstrom)	Rayons Mesurés (angstrom)
1	Rb	2,54	x 1,12 =	2,85	Fr
2	Sr	2,15		2,41	Ra
3	Y	1,80		2,02	Ac
4	Zr	1,60		(1,79)	Th
5	Nb	1,46		1,63	Pa
6	Mo	1,39		1,56	U
7	Tc	1,36		1,52	Np
8	Ru	1,34		1,50	Pu
9	Rh	1,34		1,50	Am
10	Pd	1,37		1,53	Cm
					1,74

Fig. 4

5f 遷移系列の場合には、これと同様な関係を 4f 遷移系列について求めなければならない。4f 遷移系列でのランタニド(または希土類)元素については、帯

磁率の測定結果から金属原子価として3価を与えることができる。原子番号の関数としての金属半径の小さな変化は「ランタニド収縮」によるものであり、5f遷移系列でも同様な収縮のおこることが期待される。

つぎに、アクチニド元素の金属結合半径を実験的に測定すれば、この実測値と以上述べた関係とから何個のdまたはf電子が金属結合にあずかるかを計算できる。

ZachariasenはAm, Cmを除くアクチニド元素の金属結合半径を求めた(金属Acについては1回のみの測定結果で、試料の純度については疑問がある)。

Fig. 5の左側に彼の結果を示す。縦軸に金属結合半径を、横軸にアクチニド元素をとり、金属結合半径の実験値から各元素の金属原子価を推定できる。fは0~7までの各遷移系列を、vは3~7までの金属原子価を示す。また図の右側はわれわれの結果であって、Cmの3価を基準としてアクチニド各元素の金属原子価を定めたものである。Zachariasenは、Thの4価を基準として各元素の金属原子価を割り当てたが、その結果は図に見るとおり、例えばPaは5価になる。これに対してわれわれの結果では、Paの金属原子価として4価が得られる。

金属Paは弱い常磁性を示し、 $\chi_m = 270 \pm 30$ C.G.Sである。これは金属Paが4価であるとして期待される値よりも小さく、その理由はいまだ明らかでない。

Fig. 5

II. 金属Cmの帯磁率

これは金属アクチニド元素についての未解決の問題、すなわち正確な金属原子価の割り当てという興味からとり上げた。Fig. 6は、金属Cmの帯磁率の測定結果を示す。金属Cmの帯磁率はキュリー・ワイスの法則に従い、また大きなワイス定数を示すが、金属Gd

ほど大きくはない。200°K以下でキュリー・ワイス則からの偏移が認められるが、これは常磁性体から強磁性体への磁氣的転移によるものである。金属Cmと金属Gdの帯磁率は、前者が後者にくらべてより低温で磁氣的転移をおこすことを除けば、似た挙動を示す。金属Cmの有効磁気モーメントの値は、3価Cmイオンのそれとよく類似している。

Fig. 6

III. Cfイオンの吸収スペクトル

この問題はつぎの3つの理由からとり上げられた。

- ① Cfイオンの吸収スペクトルを明らかにして、これを分析に利用する。
- ② Cfの酸化状態の差によって吸収スペクトルの差があらわれることが期待されるので、Cfの他の酸化状態を考察する手がかりになる。
- ③ 3価のCfイオンのエネルギー準位についての実験値は、スピン・軌道のcoupling parameter(Slater関数)のどれがよいかを選択する根拠を与え、この結果はアクチニドイオンのスペクトルの理論計算に応用することができる。

使用したCfは6μgで²⁴⁹Cf(半減期 3.2×10^2 y)で、²³⁹Puを長時間中性子照射で生成する²⁴⁹Bk(半減期1y)の壊変によって得られる。実際には、²⁴¹Am(酸化物粉末)を出発物質として、約5年間で中性子照射を行なった。²⁴¹Amは中性子捕獲を重ねて²⁴⁴Cmになるが、同時に少量の²⁴⁹Bk、²⁵²Cf、²⁵³Es、²⁴⁹Cfが得られる。照射したAm試料はAlカプセルごとNaOHに溶解し、Amは水酸化物として沈殿させ遠心分離により溶液と分離する。つぎに、Amの溶液はイオン交換樹脂によりアクチニド元素と核分裂生成物の分離を行なう。この時は5ft.厚さの軽水を遮蔽材として用いる。つぎに、アクチニド元素の相互分離を行なって純粋なCmを得る。試料の純度は、質量分析法により吸収スペクトルの測定に充分なほどに純粋であることが確か

Fig. 7

められた。Cf 精製の最終段階では、陽イオン交換樹脂(Dowex 50)の粒に Cf を吸着させる。

Fig. 7 は Cf イオンの吸収スペクトル測定に用いられた吸収セルの断面図を示す。3 価の Cf イオンの吸収スペクトルの測定結果はつぎのとおりである。

$473 \pm 2 \text{ m}\mu$, $591 \pm 2 \text{ m}\mu$, $605 \pm 2 \text{ m}\mu$, $645 \pm 2 \text{ m}\mu$
 491 ± 2 , 595 ± 2 , 620 ± 3 , 675 ± 3 ,

また, broad band が $720 \sim 760 \text{ m}\mu$ に認められた。ここでイオン交換樹脂への吸着が Cf 水和イオンの吸収スペクトルに与える影響を検討するために、固体の CfCl_3 水和物の吸収スペクトルを測定したところ、 $473, 491, 599, 609 \text{ m}\mu$ に吸収が認められた。この実験結果と Fields らが field free の Cf イオンについて行なった計算値とを比較すると、平均して約 400 cm^{-1} の差が見出された。

(抄訳 原 研 内藤奎爾, 本多敏雄)

投稿 歓迎! 本「会 誌」各欄の内容

本誌各欄の内容は、大要つぎのとおりです。

研究論文・資料のほか、ショートノート、談話室が設けられておりますので、奮ってご投稿願います。ご投稿には所定の原稿用紙(30枚綴り 1部70円)により、「投稿規程」に従って事務局宛ご送付下さい。もちろんご意見・ご希望およびご提案は大歓迎です。

- ① 研究論文(8頁以内) 独創性のある結論の明確な未発表の論文、および実用的価値に重点のある独創的な技術論文(従来の技術報告を含む)。欧文は「欧文誌」に掲載される。
- ② ショート・ノート(2頁程度) 研究・技術上の新知見の速報、掲載論文に対する意見および質疑応答(従来の寄書・討論を含む)。欧文は「欧文誌」に掲載。
- ③ 資料(10頁以内) 研究・技術に関する参考資料および解説・調査集計報告など。
- ④ 談話室(1~2頁) 本会および本誌に対する希望・提言、および国際会議などの見聞記・感想など。
- ⑤ 総説・巻頭言・私のノートから・講演・討論会要旨等の各欄は、編集委員会が企画・依頼し、文献抄録・新刊紹介は文献抄録委員が執筆する。