正方晶四塩化トリウムの高温における異常性について*

竹 内 栄** 小 畑 直 巳***

Sakae Takeuchi and Naomi Obata : On Anomalous Behaviors of Body-Centered Tetragonal ThCl_4 at Higher Temperature (Study on Properties of Thorium Chloride (I)). Properties of ThCl_4 were studied by means of X-ray powder diffraction, pressure measurement by the Burdon gauge and gravimetric analysis by a thermobalance. To prevent the hygroscopic chloride from hydration, all samples were treated in dry atmosphere.

The X-ray pattern of ThCl_4 powder prepared by chlorination showed a body-centered tetragonal type, in good agreement with the known structure as anhydrous chloride. But in the case of the vapor pressure measurement below 900°C , a markedly irreversible change in pressure was observed on heating and cooling, and retained gas of considerable pressure was found even at room temperature. On gravimetric analysis of tetrachloride in vacuum, a weight loss of 6~10% was seen below 400°C , where sublimation of chloride was scarcely observed. After sublimation proceeded above 500°C , the weight loss finally ceased and an insoluble residue was formed. Moreover, the gas release of H_2O and HCl , and the formation of ThOCl_2 and ThO_2 were confirmed in the course of heating the ThCl_4 powder in vacuum.

It is considered from the above results that body-centered tetragonal ThCl_4 is not of the anhydrous but the hydrated phase containing a considerable amount of H_2O in the crystalline state. Anomalous behaviors of ThCl_4 can be attributed to dehydration and hydrolysis. In the course of studies, the phase of ThOCl_2 was identified and its X-ray diffraction data was established.

(Received March 30, 1966)

I. 結 言

Th は原子炉内での中性子照射により核分裂性の U^{233} に変換されるので、増殖炉のブランケット材として有望視されている。金属 Th の製造あるいは照射済燃料の高温再処理においては、処理過程で弗化物、塩化物などのハライドを使用することが多く、高温におけるこれらの性状を明らかにすることは処理法の基礎をなす重要な問題である。本研究はこの点に留意して Th 塩化物の高温における挙動を検討したものである。

従来、Th-Cl 系の化合物として存在が確定しているのは ThCl_4 のみであり、通常 ThO_2 の塩素化により白色粉状の結晶として得られるが、吸湿性が強く空气中で容易に潮解する。従来知られている ThCl_4 の物理化学的性質を Table 1 に示す。Fischer ら⁽¹⁾ は ThCl_4 の吸湿性、および高温における石英容器との反応を考慮し、あらかじめ真空中で試料を蒸着させた Mo 製の吊鐘式圧力計を用いて蒸気圧測定を行なっている。Table 1 の融点、沸点、昇華熱などもこの測定に関連して得られた値である。

ThCl_4 の結晶構造は Mooney⁽²⁾ により体心正方晶とされ、その結果によれば単位格子中に 4 分子が含まれ、各 Th 原

子は 8 個の Cl 原子に囲まれている。他のアクチニド四塩化物 (PaCl_4 , UCl_4 , NpCl_4) の結晶構造もこれと同形であり

Table 1 Physical properties of thorium tetrachloride.

Appearance	White, crystalline powder
Crystal structure	Body centered tetragonal ($D_{4h}^{19} - I 4/amd$)
Lattice constant	$a = 8.473 \pm 0.003 \text{ \AA}$ $c = 7.468 \pm 0.003 \text{ \AA}$
Density	{ 4.60 g/cc (calc.) 4.59 g/cc (obs.) }
Melting point	770°C
Boiling point	921°C
Heat of sublimation	59.0 kcal/mol
Heat of fusion	22.5 kcal/mol
Heat of vaporization	36.5 kcal/mol
Vapor pressure { Solidous Liquidous }	$\log P = -12910/T + 14.30$ $\log P = -7987/T + 9.57$

⁽³⁾, Mooney の結果は ThCl_4 型の結晶構造として知られている。格子定数に基づく ThCl_4 の密度計算値は 4.60 g/cc であり、Moissan⁽⁴⁾ の密度実測値 4.59 g/cc とよく一致しているが、同一試料による Moissan の融点測定値⁽⁴⁾ は 820°C で、Fischer⁽¹⁾、谷井⁽⁵⁾ の値 (それぞれ 770°C , 768°C) よりも相当高い。 ThCl_4 の融点としては Fischer の値が一般に用いられている。

ThCl_4 にはオキシン塩化物 (ThOCl_2) の混在することが多く、これは吸湿による加水分解あるいは水和物の熱分解によつて生ずる⁽⁶⁾。このように ThCl_4 は吸湿性が強く、水和

** 東北大学金属材料研究所 (The Research Institute for Iron, Steel and Other Metals, Tohoku University, Sendai)

*** 名古屋大学工学部 (Department of Nuclear Engineering, Faculty of Engineering, Nagoya)

* 1965 年 10 月本会福岡大会に一部発表; トリウム塩化物の性状に関する研究 (第 1 報)

(1) W. Fischer, R. Gewehr und H. Wingchen : Z. Anorg. Chem., **242** (1939), 161.

(2) R. C. L. Mooney : Acta Cryst., **2** (1949), 189. ASTM, 4-0204.

(3) J. J. Katz and G. T. Seaborg : *The Chemistry of the Actinide Elements.*, London, (1957).

(4) H. Moissan and Martinsen : Compt. rend., **140** (1905), 1510.

(5) 谷井 : 電気化学, **32** (1964), 167.

(6) *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie*, 8 Auflage, Thorium und Isotope, (1955),

物あるいはオキソ塩化物を生じやすいので、試料自体を誤認する恐れがある。ThCl₄ の粉末 X 線データについても前述の Mooney の結果とは異なる値が文献に見られるが⁽⁷⁾、このような相違は試料の吸湿性に起因するものと推測される。したがって無水塩化物と吸湿した塩化物とを明確に識別して、ThCl₄ の物質を再検討する必要があるものと考えられる。

以上の見地から ThO₂ の塩素化反応によつて ThCl₄ を製造し、組成分析、X 線回折、融点測定、蒸気圧測定、熱天秤分析により、その物理化学的性状と高温における挙動を検討した。この結果、従来知られている正方晶の ThCl₄ につき、無水塩化物としての性質に疑問を生じた。またこの問題に付随して、ThCl₄ に混在しやすい ThOCl₂ の分離同定を行なった。

II. 四 塩 化 ト リ ウ ム の 製 造

1. 酸化トリウムの塩素化

ThCl₄ は金属 Th、あるいは Th の酸化物、炭化物などの塩素化によつてくることが出来る。本研究では ThO₂ の高温塩素化 ($\text{ThO}_2 + \text{C} + 2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{ThCl}_4 + \text{CO}_2$) によつて ThCl₄ を製造した。

原料の ThO₂ は三井金属製の高純度 (99.9%) のもの約 20 g を用い、これにやや過剰量の粉末黒鉛を混合した。Cl₂ ガスおよび Ar ガスは精製乾燥装置を通して酸素と水分を十分除去した。すなわち Ar ガスは加熱した銅網に通じて酸素を除き、Cl₂ ガスはドライアイスによる冷却と減圧による分溜法を数回繰返して酸素を除去し、その前後に CaCl₂、P₂O₅ の乾燥管を置いた。

反応管は石英製で、Fig. 1 の (A) に示すごとく、グローブボックス中で操作し得るように小型のものを用いた。反

応系を真空中に引いた後、Ar を通じつつ昇温して試料を乾燥し、Cl₂ 流量 200~300 cc/min, Ar 流量 300~400 cc/min, 900°~950°C で 2~3 hr 塩素化処理を行なった。

ThCl₄ の沸点は 921°C⁽⁸⁾ なので、生成物は液相からただちに蒸発し低温部に凝縮する。結晶状の試料をつくれば吸湿を避けるのに有利なので、凝縮部を 400°~600°C に加熱して塩化物を結晶状に発達させるようにした。上記の処理条件で反応が終了した後は、試料容器に少量の黒鉛が残留するのみである。反応後は Ar ガスを通じながら冷却し、真空中に引いて反応容器を密封したままグローブボックスに移した。

2. 反応生成物の検討

ThCl₄ はそれ自身が良好な乾燥剤なので、その性状を明らかにするためには、高度の乾燥状態で処理する必要がある。このため試料の移しかえは、すべて Fig. 1 の (B) に示す円筒形スチール製のグローブボックス中で行なった。これに上記の反応管を入れて 10⁻² mmHg 程度の真空中に充分引いた後、乾燥 Ar を入れ、さらに P₂O₅ によつて雰囲気乾燥させた。つぎに反応管を開き、塩素化反応による凝縮塩化物の採取と移しかえを短時間のうちに行なった。種々の測定を行なう場合には、試料をガラス管に密封して外部に取り出した。とくに X 線回折用の試料は Fig. 1 の (C) に示すロートを用いて、毛細管に封入した。

塩化物の組成分析は、Th 分については灼熱灰化による重量法、Cl 分については硝酸銀滴定のモル法によつて行なった。得られた組成比は Cl/Th=3.97~4.02 であり、分析誤差による多少のばらつきは見られるが、反応生成物は四塩化物と考えてよい。

融点測定には上記の凝縮塩化物を約 5 g 用い、透明石英管に入れて 10⁻⁴ mmHg の真空中に充分引いた後封じ切った。

あらかじめ校正した Pt-Pt-Rd 熱電対を試料部に挿入して熱分析曲線を求め、その屈曲点から融点を求めた。また直接観察からも融点を確認した。この結果は 772±2°C であり、ThCl₄ に関する Fischer ら⁽⁹⁾ の測定値 770±2°C と誤差の範囲内で一致する。なお融点測定は常圧雰囲気で行なうべきであるが、この範囲での圧力依存性は微小であり、また雰囲気からの吸湿の影響を極力排除する必要があるので上記の操作を行なった。融点測定値の比較検討については、試料の問題とあわせて後に述べる。

X 線回折には理学電機製の粉末カメラ (2R=114.6 mm) を用い、30 kV、

Fig. 1 Apparatus for chlorination and treating hygroscopic chloride.

(7) J.D.Hanawalt, H.W.Rinn and L.K.Frevel: Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 10 (1938), 457.

15 mA, Ni フィルター, CuKα X 線により回折写真を撮影した。既述のごとく ThCl₄ の結晶構造は Mooney⁽²⁾ により

体心正方晶とされているが、本実験の結果はこれに合致し、得られた格子定数 ($a=8.478\pm0.005\text{ \AA}$, $c=7.467\pm$

Table 2 Comparison of observed X-ray diffraction data for thorium tetrachloride with that of Mooney's data.

Present work			ASTM card by Mooney ⁽²⁾		
No.	$d(\text{\AA})$	I	$d(\text{\AA})$	I/I_0	hkl
1	5.52	V S	5.55	100	101
2	4.19	S	4.21	90	200
3	3.36	W	3.36	40	211
4	3.14	M	3.15	45	112
5	2.99	V V W	2.99	5	220
6	2.78	V W	2.77	10	202
7	2.62	S	2.62	75	301
8	2.37	M	2.38	75	103
9	2.24	S	2.24	75	321
10	2.16	S	2.16	80	312
11	2.11	V W	2.11	15	400
12	2.07	W W	2.07	8	213
13	1.97	V W	1.97	10	411
14	1.89	V W	1.88	10	420
15	1.86	W	1.86	10	303, 004
16	1.75	M	1.75	40	332
17	1.70	W	1.70	15	204, 323
18	1.65	M	1.65	45	431, 501
19	1.57	S	1.58	45	224, 413
20	1.52	V W	1.52	15	512

0.005 $\text{\AA}$) も Table 1 に示した値とよく一致する。格子面間距離 d の実測値と Mooney の結果を対照し Table 2 に示す。なお試料が空气中で吸湿すると回折線の強度は弱くなり、上記の結果とは異なる不明瞭な回折像が得られる。ThCl₄ の粉末 X 線データとして Hanawalt の分類表⁽⁷⁾に記載されているのは、空气中で試料をキャピラリーにつめたものである。

以上より ThO₂ の高温塩素化により得た ThCl₄ は、従来知られている無水塩化物の性質に対応し、Mooney が示した体心正方晶の結晶構造をもつことを確認した。しかしながら次項以下に述べるごとく、この塩化物の高温における挙動を検討した結果、無水塩化物としての性質に疑問を生じた。

III. 正 方 晶 四 塩 化 ト リ ウ ム の 高 温 に お け る 挙 動

1. 高 温 に お け る 蒸 気 圧 の 変 化

ThCl₄ の蒸気圧測定はすでに Fischer ら⁽¹⁾ が行なっているが、測定圧は 10 mmHg 以上、固相の測定温度範囲は 700°~770°C に限定されている。また X 線回折による試料の検討は行なわれていない。つぎに Fischer らは ThCl₄ の吸湿性を考慮し、あらかじめ真空蒸着させた試料を測定に供しているが、常圧の塩素化反応により調製したのみの ThCl₄ が果してこれと同じ挙動を示すかどうかを再検討する必要がある。これらの点に留意し、前述の処理により得た正方晶の ThCl₄ を試料として、高温における蒸気圧の変化を調べた。

圧力の測定には Fig. 2 に示す透明石英製のブルドンゲ

ージを用いた。これは試料部に直結したラセン管が内圧の上昇により回転するものであるが、ここでは外圧部に空気を流入して指針を零点に戻し、水銀圧力計によつて各温度における平衡圧を間接的に測定した。測定可能な圧力範囲は 0.1~760 mmHg である。

試料は約 10 g 用い、グローブボックス中で真空コック付きのガラス容器に密封した後ブルドンゲージの側管に取り付け、乾燥 Ar の雰囲気中で試料部に移した。つぎに 10⁻⁴ mmHg の真空に充分引いた後、試料部を封じて昇温した。測定は 500°C 付近から約 20°C おきに行ない、10~20 min 定温に保持した後、平衡圧を読み取った。

測定結果を Fig. 3 に示す。曲線 (1) は 500°~900°C の昇温過程における測定値であり、Fischer らのデータよりもかなり高い圧力を示す。つぎに 900°C から冷却すると、(1)' に示すごとく降温時の圧力は漸次減少するのみで昇温時の値と全く一値せず、常温に至つても 100 mmHg 以上の圧力が残留した。別の試料についての測定結果も同様であり、昇温過程の再現

Fig. 2 Burdon gauge used for measuring vapor pressure change.
A: Sample vessel
B: Burdon spoon tube
C: Zero point mark
D: Electric furnace
E: Temperature measuring point by thermocouple
F: Jacket for water cooling

性は認められるが、融点以下の 700°C 付近から降温した場合にも曲線 (1)'' に示すごとく不可逆的に圧力が減少する。このとき、試料部を封じ切らずに真空コックを用いてこれを開閉し、残留ガスの排気と加熱冷却時の圧力測定を繰返すと、Fig. 3 に見られる (1) (2) (3) のサイクルが得られ、残留圧は次第に減少する。この残留ガスは 300°C 以下で理想気体に近い圧力変化を示し、また水銀圧力計を侵すことが認められた。

このような異常性の原因としては、(i) ThCl₄ の解離による低価の ThCl₃ と Cl₂ ガスの生成、(ii) 試料が真の無水塩化物ではないとすれば高温での脱水と熱分解による H₂O、HCl の放出の 2 項目が推測される。Fischer らの測定値と比較すれば、後者である可能性が強い。この点を確認するために、固相状態の変化と放出ガスの成分を検討した。

2. 熱天秤による重量変化の測定

正方晶 ThCl₄ の真空加熱における挙動を熱天秤により検討した。使用した石英スプリングの感度は 0.013 mm/mg であり、これによつて 1 mg までの重量変化を検知し

た。試料は前回と同じものを1~2g用い、乾燥したAr雰囲気中で石英製バスケットに入れ装置に吊した。

Fig. 3 Irreversible and anomalous pressure change of thorium tetrachloride observed by Burdon gauge.

Fig. 4 Gravimetric measurement of thorium tetrachloride under vacuum heating.

10^{-4} mmHg の真空中に充分引いた後、昇温速度 200°C/hr , 10^{-2} mmHg で 800°C まで加熱した場合の重量減少曲線を Fig. 4 に示す。試料自体のガス放出により高真空は保持しにくい。図に示すごとく昇温過程 (A) の $100\sim 200^{\circ}\text{C}$ ですでに重量が減少し、(B) の 400°C 付近では飽和して約 10% の減量が認められた。 500°C 以上での急激な変化は塩化物の昇華によるものであるが、最終的には (E) のごとく減量

が停止し灰白色の残渣を生ずる。

上記の (A) (B) の過程をさらに検討するため、 400°C 以

Fig. 5 Weight loss of thorium tetrachloride under vacuum heating at constant temperatures lower than 500°C .

下の定温に保つて真空加熱を行なった結果を Fig. 5 に示す。塩化物が昇華しない低い温度でもこのような重量減少が起り、 400°C での減量飽和値が約 10% であることは、 ThCl_4 の解離による ThCl_3 の生成、または含水 ThCl_4 の熱分解による ThOCl_2 の生成を再び示唆する。なおこれらの反応が完全に進行した場合の重量減少値はそれぞれ 9.5%, 14.7% である。次項に述べるごとく、上記の現象は後者に起因することが判明した。

3. 真空加熱による固相生成物の検討

Fig. 1 に示した実験装置を用い、塩素化反応による試料の調製後、ただちに昇温して正方晶 ThCl_4 の真空加熱を行ない、組成分析と X 線回折により固相生成物の状態を検討した。

(i) 400°C 以下の生成物は白色であり、X 線回折像は鮮鋭ではないが ThCl_4 の正方晶を示す。しかし分析値は $\text{Cl/Th}=3.2\sim 3.6$ なので、他の化合物が混在するものと考えられる。

(ii) 500°C 付近の生成物は灰白色を呈し、Photo. 1 のごとく X 線回折像が得られた。これは ASTM カードなどの従来のデータに見られない未知の相である。 $\text{Cl/Th}=2.7\sim 3.0$ であり、これは ThCl_3 または ThOCl_2 の生成を伺わせる。

(iii) 600°C 以上の固相生成物は暗灰色で、これは ThO_2 である。 ThO_2 を生ずるのは雰囲気からの酸化が原因ではないかと考えて液体空気を用い、 $10^{-3}\sim 10^{-4}$ mmHg の高真空中で加熱処理を行なったが結果は同じであった。

最終的な生成物が ThO_2 であることは、前項で推測した ThCl_3 の生成を否定するののもであり、昇温過程で生じた未知の相は ThOCl_2 である可能性が強い。低価の ThCl_3 が固相で存在するかどうかは未確定であるが⁽³⁾⁽⁶⁾、もし仮にあるものとすれば、つぎの理由により六方晶と推定され

る。

従来知られている AcCl_3 , UCl_3 などのアクチノド三塩化

生成条件と組成分析値のみでは ThOCl_2 と断定するに不

十分なので、粉末 X 線データの知られている $\text{UOCl}_2^{(8)}$ を別

Photo.1 X-ray diffraction pattern for the product under vacuum heating of thorium tetrachloride at 500°C.

物の結晶構造はすべて六方晶で、アクチノド収縮の規則性も成立する⁽³⁾。電子構造の類似するランタノドの三塩化物も同様である。したがつてもし ThCl_3 が生成するならば、当然これらと同形を示すものと考えられる。しかし Photo. 1 の X 線回折像は六方晶とは全く異なつて複雑であり、 ThCl_3 の生成はこの点からも否定的である。

4. 真空加熱による放出ガスの検討

上記の正方晶 ThCl_4 の真空加熱に際して放出されるガスの成分を検討した結果、これは H_2O , HCl であり、当初に推測した Cl_2 ガスの発生はたとえあとしても微量であることを確認した。なお放出ガスの確認はつぎの方法で行なつた。

反応系と排気系の間に液体空気のトラップをおいて放出ガスを完全に捕集した後、乾燥 Ar ガスを送り、 H_2O は CaCl_2 に吸着させて重量増加を確かめた。また HCl についてはその水溶液が酸性を示すこと、および AgNO_3 滴下により白沈を生ずることを確かめた。 Cl_2 ガスが放出されるかどうかを調べるため、上記の捕集ガスを KI 溶液に送り、遊離ヨードによる呈色反応とチオ硫酸ソーダによる滴定を試みたが、これは検出されなかつた。

5. オキシ塩化物の同定

これまでの実験結果より、正方晶の ThCl_4 が実際には水分を含有しており、このため高温で分解して ThOCl_2 を生ずるものと考えられる。しかしながら ThOCl_2 を同定するための粉末 X 線データは従来知られていない。明確な結論を得るため、Photo.1 の回折像が真に ThOCl_2 のものかどうかを検討した。

まず 5~10 mmHg の水蒸気分圧の下で正方晶 ThCl_4 を 300~500°C に加熱し、灰白色の生成物を得た。試料の無水、含水にかかわらず、これは加水分解により生じたオキシ塩化物である。つぎに ThO_2 に CCl_4 蒸気を通じて 700°C に加熱し、反応の中間生成物を得た。以上より ThOCl_2 に該当する相を得たが、いずれの場合にも ThCl_4 および ThO_2 が少量混在している可能性がある。これらの溶解性を比較すると ThO_2 のみが水に不溶で、 ThCl_4 はエチルアルコールに溶解するが ThOCl_2 は不溶である。この性質を利用し、上記の生成物から ThOCl_2 と考えられる相を分離した。組成分析値は $\text{Th}=72.5\%$, $\text{Cl}=22.6\%$, $\text{Cl}/\text{Th}=2.04$ である。X 線回折像は Photo.1 に示したものと一致する。

Table 3 X-ray diffraction data for thorium oxychloride identified in comparison with that of uranium oxychloride.

ThOCl ₂ observed		UOCl ₂ observed		UOCl ₂ by Dunn ⁽⁸⁾	
I	d (Å)	I	d (Å)	I/I ₀	d (Å)
S	7.50	S	7.49	100	7.49
VW	5.54	VW	5.46	20	5.45
VW	4.43	VW	4.37		
VW	3.99				
M	3.85	M	3.82	70	3.81
S	3.49	S	3.44	50	3.45
M	3.26	M	3.21	70	3.19
W	3.16	VW	3.08	8	3.08
				8	3.01
VW	2.99	VW	2.95	15	2.94
W	2.94	VW	2.89	18	2.89
M	2.79	W	2.75	18	2.75
M	2.75	M	2.70	35	2.69
VW	2.65				
W	2.62	W	2.59	40	2.58
		VW	2.54	15	2.54
VW	2.53	VW	2.50	25	2.49
M	2.46	M	2.43	30	2.43
W	2.42	VW	2.39	12	2.39
M	2.36	M	2.32	15	2.32
VW	2.21	W	2.18	25	2.18
M	2.04	W	2.01	20	2.00
W	2.02	VW	1.98	20	1.98
M	1.96	M	1.92	35	1.92
S	1.84	S	1.81	50	1.81

に調製し、両者を比較対照した。Th と U の化合物は同形の結晶構造を有することが多く、たとえば ThO_2 と UO_2 はともに CaF_2 型であり、また ThCl_4 と UCl_4 はいずれも体心正方晶に属するものとされている⁽³⁾。Table 3 に格子面間距離 d の実測値と UOCl_2 の文献値⁽⁸⁾ を比較して示すごとく、オキシ塩化物についても両者は同形であり、アクチノド収縮が認められる。

以上より ThOCl_2 を分離同定し、その粉末 X 線データを確定した。 ThOCl_2 は高温でさらに分解し気相の ThCl_4 を生ずるなど混同を生じやすいが、X 線回折によれば明確に識別出来る。

IV. 正方晶四塩化トリウムの性状に関する考察

本研究で用いた ThCl_4 は、 ThO_2 の高温塩素化と生成物の蒸発凝縮により得たものであり、その結晶構造は従来知られている体心正方晶を示す。また組成分析、融点測定の結果からも一応無水塩化物と見なすことが出来る。しかし

(8) H. W. Dunn : USA, AEC Report, ORNL-2092, (1958).

ながら高温における性状の測定結果から判断すると、それ自体が水分を含有しているものと考えざるを得ない。すなわち、もし H_2O を含んでいるとすれば、加熱処理に際して試料の脱水および熱分解により H_2O , HCl が放出され、また固相生成物として ThOCl_2 , ThO_2 を生ずるのは当然の結果である。これらの反応は次式により表わされる。

既述の蒸気圧変化の測定、および重量変化の測定に際して認められた異常な挙動もこれらの反応によつて説明することが出来る。Fig. 3 に示した蒸気圧の不可逆的变化は、昇温過程で H_2O , HCl が発生し、降温に際してはこれらのガス分圧が温度に対し直線的に減少するのみで常温まで残留するためである。Fig. 4 の真空加熱時の挙動についても、(A) は ThCl_4 の脱水、熱分解による重量減少過程であり、 ThOCl_2 の生成と気相への分解を経た後、(E) において最終的に ThO_2 を生ずる。このことを考慮すれば既述の融点測定においても ThCl_4 に ThOCl_2 が混在しており、このため幾分高い測定値が得られたものと考えられる。

正方晶の ThCl_4 が最初から水分を含有しているのではなく、処理過程で吸湿したのではないかとの疑いもあり得るが、塩素化反応による調製直後の試料についてもガス放出、固相残渣が認められた。したがって試料の ThCl_4 が最初の製造過程ですでに水分を含有していることは明らかで

ある。既述のごとく反応雰囲気乾燥には十分な考慮を払ったが、高温常圧下であるため微量水分の影響は避けにくいものと思われる。次報に述べるごとく、真空昇華処理においてさえも同様な挙動が認められた。

V. 総 括

(1) ThO_2 の高温塩素化により得た ThCl_4 の結晶構造は体心正方晶で、従来無水塩化物と考えられていた性質に一致する。

(2) これを試料として、 900°C までの蒸気圧を測定した結果、昇温と降温過程での可逆的变化が観測されず、常温まで冷却してもかなりの残留圧を生じた。さらに熱天秤により高温での挙動を調べた結果、 400°C 以下でも重量が 6~10% 減少し、また 500°C 以上で塩化物が昇華した後は固相残渣を生じた。

(3) 固相生成物 (ThOCl_2 , ThO_2) および放出ガス (H_2O , HCl) の検討により、これらの異常性は試料自体の脱水と熱分解に起因することを確認した。この問題に関連して、オキソ塩化物の ThOCl_2 を同定し、その粉末 X 線データを明確にした。

(4) 正方晶の ThCl_4 は含水塩化物である可能性が強く、無水の ThCl_4 を別に調製してその性状を再検討する必要が認められる。