塩化物系融解塩中における U(III) の吸収スペクトル*

鈴木 進** 佐藤 明子** 田中 紘一***

Shin Suzuki, Akiko Satô and Koichi Tanaka : Absorption Spectra of Trivalent Uranium in Fused Alkali Chlorides. The absorption spectra of U(III) in fused LiCl, KCl, and CsCl were measured in the spectrum range from 30000 to 7000 cm^{-1} at various temperatures between 700° and 890°C.

The visible and near infrared spectra of U(III) in these solutions depend largely upon the solvent cations radius and it is considered that this variation is due to the difference in the co-ordination structure of U(III) in each solution. The co-ordination structures of U(III) are attempted to infer from the following investigations; (i) the significant differences in the chemical properties of fused LiCl, KCl, and CsCl, (ii) the similarity of the chemical properties of the co-ordination structures of U(III) with those of Pu(III) and Am(III) having the known co-ordination structures, and (iii) a comparative tendency of the systematic difference in the absorption spectra of U(IV) in solid state and fused alkali chlorides with that of U(III). It is assumed, consequently, that U(III) in fused CsCl and KCl media are co-ordinated with six chloride ions, and in fused LiCl, the coexistence of two species of U(III) co-ordinated with six chloride ions or less is reasonable.

(Received February 18, 1971)

I. 緒 言

先に U(III) は水溶液中で塩素イオン濃度の増加に伴ってクロロ錯陰イオンを生成することを、吸収スペクトル法お

よびイオン交換樹脂に対する挙動などから明らかにし報告した⁽¹⁾。しかしながら本錯イオンの組成などその溶存状態

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

*** 東北大学工学部(Faculty of Engineering, Tohoku University, Sendai)

* 1969 年 4 月日本化学会第 22 年会で講演

(1) A.Satô and S.Suzuki : Bull.Chem.Soc.Japan, 41 (1968), 2650.

に関して詳細に議論することはできなかった。これは U(III) は水溶液中で不安定で酸化され易く、この傾向は水溶液中の酸濃度の増加に伴って著しくなり、とくにクロロ錯イオンが生成する濃塩酸溶液中では酸化される速度が著しく速く詳細に研究を行なうことは技術的に困難であった。著者らは塩化物系融解塩溶液は水溶液で塩素イオン濃度を増加させた場合の極限の溶液と考えられるため、そのような融解塩中では U(III) は高次のクロロ錯イオンを容易に生成しうること、および融解塩溶液は水溶液に比べて単純であり溶存イオン種の推定を比較的容易に行なえる可能性があることに着目し、融解塩中における吸収スペクトルを測定することによって U(III) の配位構造についての知見を得ることを目的としてこの研究を行なった。

これまでの報告によれば、U(III) の近赤外部の f-f 遷移による吸収帯は溶媒の種類によって必ずしも顕著に変化しないが、可視部の f-d 遷移によると考えられる吸収帯は配位子場の影響を受け易く、その吸収スペクトルは溶媒の種類に大きく左右されている^{(1)~(4)}。Gruen ら⁽³⁾は LiCl-KCl 共融塩中 400°C における U(III) の吸収スペクトルと HClO₄ 溶液中のそれを比較し、両溶液中における可視部の吸収スペクトルの相違から U(III) は共融塩中でクロロ錯イオンを生成していると推定し、さらに f-f 遷移による吸収スペクトルは溶存イオン種の種類に影響され難いと結論している。しかしながらフッ化物系共融塩溶液における U(III) の f-d および f-f 遷移による吸収スペクトル⁽⁴⁾は明らかに溶媒の種類によって相違し、さらに水溶液の吸収スペクトルとの相違も著しく、これらの相違は溶存イオン種の配位構造の相違によるものと考えられる。したがって U(III) の可視および近赤外領域における吸収スペクトルの相違は主として配位構造の相違によるものとして説明できるものと考えられる。このような観点から、本研究では LiCl, KCl, および CsCl 融解塩中における U(III) の吸収スペクトルを温度 700°~890°C で測定し、それぞれの溶媒中における吸収スペクトルを相互に比較することにより U(III) の配位構造について若干の考察を試みたのでその結果について報告する。

II. 実験方法

吸収スペクトルの測定は前報⁽⁵⁾と同様高温セル室を付属した日立 EPU-2 A 型分光光光度計を用いて行なった。LiCl および KCl は和光純薬特級製品を、また CsCl はメルク製特級製品を使用した。アルゴンガス、水素ガスおよび塩素ガスは常法により乾燥および脱酸素処理をして使用した。

U(III) 溶液の調製は次のようにして行なった。まず融解セル⁽⁶⁾のフィルター上にあらかじめデシケーター中で乾燥した LiCl, KCl または CsCl の適当量を取り融解セル内をアルゴンガス雰囲気とした。ついで塩素ガスを通じつつ温度をゆっくり上昇させてこれらの塩を融解し微量水分および揮発性不純物を除去した。この融解塩を 800°C に保ち、これにアルゴンガスを通して塩素ガスを追い出したのち、十分に乾燥させた KUF₅ を入れて溶解させ U(IV) 溶液を得た。この場合融解塩中に水分が存在すると UO₂ を生じ以後の還元操作が不可能になる。もし UO₂ を生じた場合は融解塩中に塩化水素ガスを通じて水分を除去すると共に UO₂ を溶解させて U(IV) 溶液を得た。次に 800°C における本溶液に水素ガスを通じて U(IV) を還元して赤紫色の U(III) 溶液を得た。

得られた U(III) 溶液を既報⁽⁶⁾の操作にしたがって光路長 10 mm の石英ガラス製吸収セルに移し、この吸収セルを溶封して高温セルに移し、温度平衡が成立するまで放置したのち吸収スペクトルを測定した。なお U(III) 溶液をろ過して吸収セルに移す際、少量ではあるが UO₂ と思われる黒褐色の不純物が残った。この不純物の量は CsCl, KCl および LiCl 融解塩の順に多くなる。しかし吸収セルを溶封したのちにはいずれの融解塩溶液も測定時間内では安定であり、また吸収スペクトルの再現性も良好であった。

測定後試料溶液を固化秤量したのち、その中の U の量をキレート滴定法⁽⁷⁾によって求めた。このようにして得た U の濃度を用いて分子吸光係数を求めた。

III. 実験結果

Figs. 1, 2 および 3 にそれぞれ LiCl, KCl および CsCl 融解塩中における U(III) の可視部の吸収スペクトルを示した。いずれの融解塩中でも U(III) は可視部に相対応する三つの顕著な吸収帯を有する。LiCl 融解塩中 700°C で 28.6 kk (1 kk : 1000 cm⁻¹) 付近に肩を有する吸収帯は温度の上昇に伴って低エネルギー側に移動し吸収極大の位置は明瞭になってくる。また CsCl 融解塩中 700°C で 21.7 kk 付近に吸収極大を有する吸収帯は二つに分裂しているが 890°C ではこの分裂を観測できない。しかし Table 1 に示したようにいずれの融解塩の場合も、温度の上昇に伴って吸収極大の位置はほとんど変化しないが吸収帯の強度は増加している。さらに 800°C においてこれら 3 種の融解塩中の吸収スペクトルを比較した場合、最もエネルギーの高い吸収帯に大きな相違がみられる。すなわち低エネルギー側の二つの吸収帯の相対的な位置および強度はいずれの融解塩中でも比較的類似しているが、最も高エネルギー側の吸収帯の吸収強度のその他の吸収帯の吸収強度に対する比は、CsCl, KCl および LiCl 融解塩の順に低下し吸収極大の位置は高エネルギー側に移動している。

(2) C. K. Jørgensen : Acta Chem. Scand., **10** (1956), 1503; D. Cohen and W. T. Carnall : J. Phys. Chem., **64** (1960), 1933.

(3) D. M. Gruen and R. L. McBeth : J. Inorg. Nucl. Chem., **9** (1959), 290.

(4) J. P. Young : Inorg. Chem., **6** (1967), 1486.

(5) 鈴木, 田中 : 金属学会誌, **32** (1968), 470.

(6) 鈴木, 田中 : 金属学会誌, **34** (1970), 461.

(7) 上野 : キレート滴定法, 南江堂, 東京, (1964), 320.

Fig.1 Visible absorption spectra of U(III) in fused LiCl
1 : 700°C, 2 : 800°C

Fig.2 Visible absorption spectra of U(III) in fused KCl
1 : 800°C, 2 : 890°C

Fig.3 Visible absorption spectra of U(III) in fused CsCl
1 : 700°C, 2 : 800°C, 3 : 890°C

Table 1 Molar absorptivity and wave number of maximum absorbance

Solvent	Temp. (°C)	ν	ϵ	ν	ϵ	ν	ϵ
LiCl	700	28.6	774	22.2	834	18.5	689
	800	27.8	813	22.4	875	18.5	715
KCl	800	25.6	754	21.5	690	18.2	510
	890	25.6	847	21.7	759	18.2	550
CsCl	700	25.0	298	21.7	144	17.5	91
	800	25.0	353	21.7	207	17.5	136
	890	25.0	390	21.7	265	17.9	175

ν : wave number ($\text{cm}^{-1} \times 10^{-3}$) ϵ : molar absorptivity

次に Fig.4 にこれらの融解塩中 800°C における U(III) の近赤外部の吸収スペクトルを示した。温度の上昇に伴って本領域の吸収帯の吸収極大の位置は全く変動せず、またその強度は LiCl 融解塩中でわずかに低下するのみである。また LiCl 融解塩を用いたときに認められる 13.5 kk の吸収帯が KCl および CsCl 融解塩の場合には観測されず、11 kk 付近の吸収帯が CsCl 融解塩の場合には分裂しているが、他の融解塩の場合には分裂しておらず、さらに 10~9 kk 付近に観測される二つの吸収帯の強度比は LiCl 融解塩と他の二つの融解塩の場合で相違している。

Figs.1~4 で明らかなように、U(III) の吸収スペクトルを同一温度で比較した場合吸収強度は LiCl, KCl および CsCl の順に低下している。

Fig.4 Near infrared absorption spectra of U(III) in fused alkali chlorides at 800°C
1 : CsCl, 2 : KCl, 3 : LiCl

IV. 考 察

アクチノイド元素など遷移金属イオンの融解塩中における配位構造について考察する場合、結晶構造既知の固体錯塩の吸収スペクトルあるいは水溶液の吸収スペクトルと融解塩溶液のそれとを比較する方法が一般に行なわれているが、U(III) の場合はその著しい酸素親和性のためにこれまで比較すべき結晶は得られておらず、また水溶液中におけ

る溶存イオン種についても不分明な点が多いため、それらと比較することによって融解塩中における U(III) の配位構造を推定することはできない。

可視部に現われる U(III) の吸収スペクトルは LiCl, KCl および CsCl 融解塩溶液で明らかに系統的に変化している。この変化は溶存イオン種の配位構造の相違によるものと思われる。しかしながらこれらの吸収帯の性質および配位構造との関連性については詳細に検討されておらず、これらの吸収スペクトルのみからそれぞれの溶媒における U(III) の配位構造の推定を行なうことは困難である。また U(III) の近赤外部の f-f 遷移による吸収スペクトルは配位子場の影響を受け難いとされている。それにもかかわらずこの領域の吸収スペクトルは溶媒の種類によって明らかに変化しており (Fig. 4), その変化の傾向は溶媒の種類による可視部の吸収スペクトルの変化と同様の傾向を示している。したがって U(III) の場合配位構造の相違は f-f 遷移による吸収スペクトルの変化と密接に関連している。

著者らは U(III) の f-f 遷移による吸収スペクトルの挙動と他の遷移金属イオンの類似の性質を有する吸収スペクトルのそれを比較検討した結果、本吸収スペクトルの溶媒の種類による系統的な変化が、NaCl, KCl および CsCl 融解塩中における U(IV) の f-f 遷移による吸収スペクトルの溶媒の種類による変化と著しく類似していることから、U(IV) の融解塩中における配位構造に関して Morrey⁽⁸⁾ によって用いられた考え方を U(III) の場合に適用することが可能であると考え、次の事実および考察に基づいて U(III) の配位構造の推定を行なった。すなわち、

(1) 同一温度における U(III) の f-f 遷移による吸収帯の強度は LiCl, KCl および CsCl 融解塩溶液の順に低下する。したがって U(III) の配位構造の対称性は CsCl 融解塩中において最も大きい。

(2) 結晶化学における配位数と配位子に対する中心金属イオンのイオン半径比との関係は Table 2 で示される⁽⁹⁾。U(III) と Cl(I) の場合のイオン半径比は 0.64 であり、本表を参照する限り配位数 8 を考えることは無理である。仮に温度の上昇に伴って U(III) と Cl(I) の核間距離が伸張するためこれらの融解塩中で U(III) が八配位構造をとることが可能であるとした場合、その配位構造の対称性は著し

く低下し f-f 遷移による吸収帯の強度は増加するものと考えられる。しかしながらこれらの融解塩中における U(III) の f-f 遷移による吸収帯の強度は、HClO₄ 溶液など水溶液中におけるそれに比べても著しく小さくまた温度上昇によってその強度に大きな変化がないため、これらの融解塩中における U(III) の配位構造の対称性は大きいものと考えられ、したがってこれらの融解塩中で U(III) に八配位構造を仮定することは困難である。

(3) アルカリ金属イオンの電荷と表面積の比は Li(I) > K(I) > Cs(I) の順に低下する。したがってこれらの融解塩中における Cl(I) の活動度は CsCl > KCl > LiCl の順に低下し、U(III) は CsCl 融解塩中において最も高次の配位数を有する錯イオンを形成し易い。

(4) U(III) と類似の化学的性質を有する Pu(III) および Am(III) においては、六配位八面体構造を有する Cs₃PuCl₆ および Cs₃AmCl₆ が合成されている⁽¹⁰⁾。したがって U(III) の場合にも六配位八面体構造の Cs₃UCl₆ が存在する可能性が最も多く、その合成が試みられているが現在のところ得られていない。

(5) Cs₂UCl₆ 結晶の吸収スペクトルおよびこの結晶を融解した状態の吸収スペクトル、さらに CsCl 融解塩中の U(IV) の吸収スペクトルは相互に類似しており、これらの状態における U(IV) の配位構造は等しいものと考えられている⁽⁶⁾。したがって U(III) で Cs₃UCl₆ 結晶を仮定した場合、その吸収スペクトルと CsCl 融解塩中における U(III) のそれとは類似するものと考えられる。

以上の事実および考察に基づいて、著者らは CsCl 融解塩中において U(III) は六配位八面体構造を有しているものと推定した。すなわち上述した (2) のことから U(III) のクロ錯イオンの八配位構造は配位子の大きなイオン半径によって立体化学的に困難であり、また (4) のことから類似の III 価アクチノイド元素の化学的性質を考慮した場合 CsCl 融解塩中においては四配位構造に比べて六配位構造が安定であると考えられる。この融解塩を用いた場合温度上昇に伴う f-f 遷移による吸収帯の強度および吸収極大の位置の変動は全く観測されていないので、温度上昇によって U(III) の配位構造の対称性はほとんど低下していないものと考えられる。また温度上昇に伴う可視部の吸収帯の強度の増加は分子振動の増加による U(III) と Cl(I) の核間距離の伸張によるものと推定されるが、この融解塩中における U(IV) の 25 kk 付近の吸収帯の挙動と同様に現段階では明確な考察は不可能である。

次に KCl 融解塩中における U(III) の配位構造は吸収スペクトルの類似性から CsCl 融解塩中のそれとほとんど等しいものと考えられるが、f-f 遷移による吸収帯の強度および可視部の 25.6 kk 付近の吸収帯などから六配位構造の

Table 2 Relationship between co-ordination polyhedron and ionic radius

Co-ordination No.	Polyhedron	r_A/r_B^*
8	hexahedron	1 - 0.73
6	octahedron	0.73 - 0.41
4	tetrahedron	0.41 - 0.22

* r_A : ionic radius of metal ion
 r_B : ionic radius of ligand

(8) J. R. Morrey: Inorg. Chem., 2 (1963), 163.

(9) 日本化学会編: 化学便覧 (基礎編), 丸善, 東京, (1966), 1265.

(10) J. L. Ryan: Lanthanide/Actinide Chemistry, Advances in Chemistry Series 71, Publed. by Amer. Chem. Soc., Washington, D.C., (1967), 331.

対称性は CsCl 融解塩中のそれに比べて低下しているものと考えられる。

LiCl 融解塩中においては (3) に述べたことから U(III) は最も錯イオンを形成し難く、したがって四および五配位構造と対称性の低下した六配位構造の種の共存が考えられる。すなわち、温度の上昇に伴って f-f 遷移による吸収帯の強度が減少すること、および可視部の 700°C において 28 kK 付近に肩を有する吸収帯が温度の上昇に伴って低エネルギー側に移動し吸収極大の位置が明瞭になってくることは、明らかに六配位構造種の増加によるものであり、さらにその対称性が大きくなっていることを示している。温度の上昇に伴うこの現象は、分子振動が激しくなって Li(I) と Cl(I) の結合が弱められこの融解塩中における Cl(I) の活動度が増すためと考えられる。

V. 結 言

U(III) は CsCl および KCl 融解塩中においてはほぼ六配位八面体構造を有し、また LiCl 融解塩中では六配位構造とそれ以下の配位構造を有する種とが共存し温度の上昇に伴って六配位構造が優勢になるものと推定した。しかしながら U(III) の f-f 遷移による吸収帯の挙動と配位構造との関連性、および可視部の吸収帯の帰属などに関しては定説がないため、吸収スペクトルの相違から配位構造の相違に関する知見は得られるが、個々の溶液中における配位構造については推定の域を脱し得ない。したがって U(III) の配位構造に関しては固体錯体の合成および種々の溶液中における U(III) の挙動についての詳細な検討が必要である。