

5価ウランの存在を求めて

三宅千枝*

ウランの酸化状態には従来3, 4, (5)および6価の4種類が知られているが、このうち5価はカッコつきである。それは5価のウランの非常な不安定性のためその存在がいまだしかと確認されていないことによる。その電子配置は、ラドン殻の外側にただ1つの5f電子をもつため5f電子の挙動を研究する上で最も興味のある対象であるが、生成の困難さのために研究例はきわめてすくない。6価のウラン、つまり2コの酸素がウランの上下に1コずつ結合したウラニルイオン (UO_2^{2+}) を中心とする膨大な数のウラニル化合物が1930年代から研究されているのに比べ、五塩化ウランの常磁性共鳴吸収 (ESR) をわたしどもが1976年に初めて測定した¹⁾ というのもこの辺の事情を物語るものといえる。たとえば濾紙の水分や吸着している酸素などにより直ちに不均化反応をおこして4価と6価になってしまうのである。ウランとアルカリ金属などとの混合酸化物中では比較的安定に存在するが、それでも混合酸化物での5価ウランの存在が認知されたのはごく最近のことである。水を含まぬ有機溶媒中でのウラニルイオンの光還元や電解還元のプロセスで5価ウランが中間生成物として存在するであろうことが間接的に示唆されてきたが²⁾、今回 ESR によりこれを直接に検出することができたので以下にしたい。

溶媒のジメチルフォルムアミドを予めモレキユラーシーブで脱水し、これに UO_2 (N, N-dimethyl-formamide)₂ (ClO_4)₂ を溶解後、脱ガス処理をして反応系を封じきる。500 W 高圧水銀燈で適当な時間照射後、液体窒素温度で試料を凍結して ESR を測定する。第1図 a

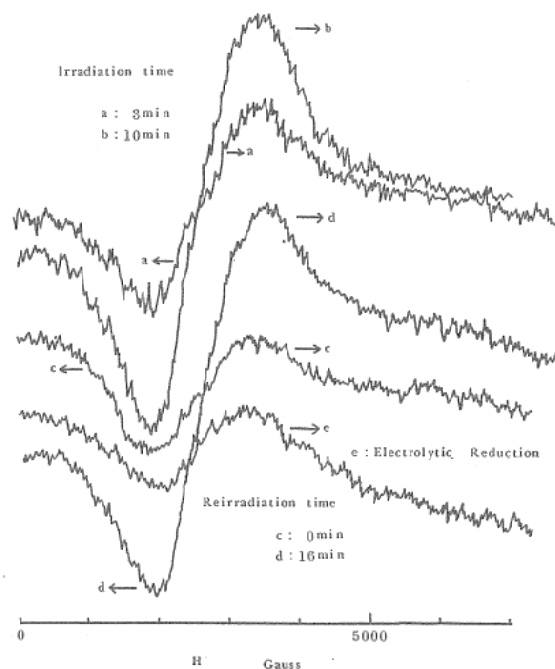


図 1

~d は光照射により生成した5価ウランのESRシグナルで、光照射の初期段階では照射時間と共にシグナルの強度が増大する。ピーク間の線巾は約1,500 Gaussと非常に広いが、これは固体状態での他の5価ウランについてのわれわれの観測値が1,000 Gauss前後の線巾をもつのと似ている³⁾。g-値は約2.5で線形はほぼ対称的である。このサンプルを暗所に1週間放置した後、ふたたび ESR を測定するとその強度は1週間前のものより弱くなっている。これをふたたび光照射するとdのごとくふたたび強度を増すのがみられる。しかし、さらにもう1週間暗所に放置した後はシグナルはみられなくなってしまった。このとき溶液の状態が、暗い懸濁物を生じていることから、不均化反応により生成した4価ウランの重合物を生じたものと考えられ、また、液体部分の黄色はウラニルイオンの生成を示しているものと思われる。他

* 三宅千枝 (Chie MIYAKE), 大阪大学, 工学部, 原子力工学科, 核燃料工学研究室, 助教授, 理学博士, 核燃料化学

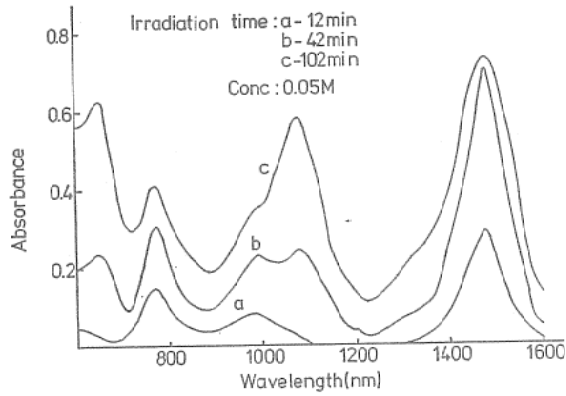


図 2

方, 光照射過程に共なる電子スペクトルの時間変化を第2図に示す. cのように5コのピークを示している照射溶液に過塩素酸溶液を加えると, aの3コのピークは消滅し, 残りの2コのピークが強度を増す. この現象は酸の添加による不均化反応が起こったことを示すもので, aの3つのピークは5価ウランのピークであることが判る. さらに光還元と同様の系に対して, 電解還元過程についても ESR や電子スペクトルを測定し, 両者の非常によく対応をみた. そこでこれらの ESR や電子スペクトルの実験結果から, 5価ウランの電子状態および溶液中の溶存状態を調べてみることにする.

先にも記したように5価ウランは5f 電子を1コもち, 6価のネプツニウムとは等電子配置である. ここでの5価ウランは, ウラニルイオン (UO_2^{2+}) の還元過程で中間生成物として生じたものであるから, UO_2^{2+} の形を保持しているであろうと一般に考えられているし, また, NpO_2^{2+} と類似した形のものであろうと考えるのも妥当である. 従って, 本溶液中での5価ウランは第1近似としては軸対称として話を進めることにする. 軸に垂直な赤道面内の配位については, 溶液中のこととおそらく4配位, 5配位, 6配位などであろう. 軸対称の結晶場とスピン軌道相互作用のもとでは, $5f^1$ の電子状態は7コのクラマス2重項を生じ, その波動函数からさらに g_{\parallel} および g_{\perp} の値が結晶場のパラメータやスピン軌道結合定数の函数として求められる. g 値の観測値 2.5 を g_{\parallel} の値とするか, あるいは g_{\perp} の値とする

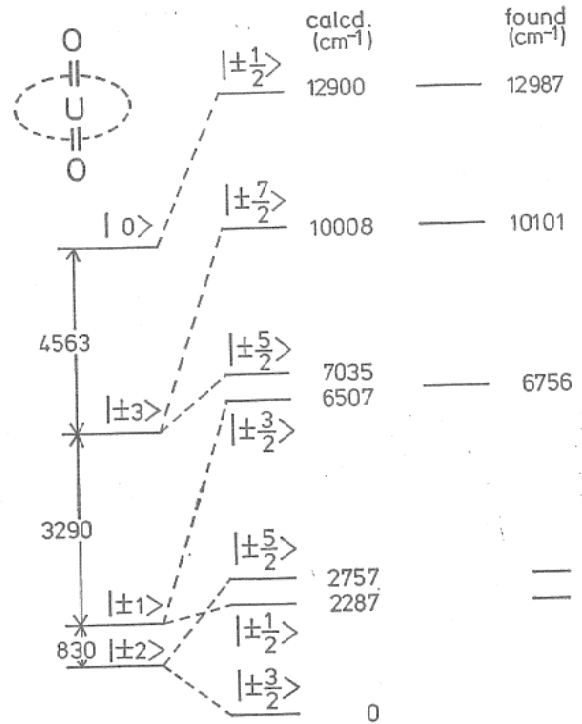


図 3

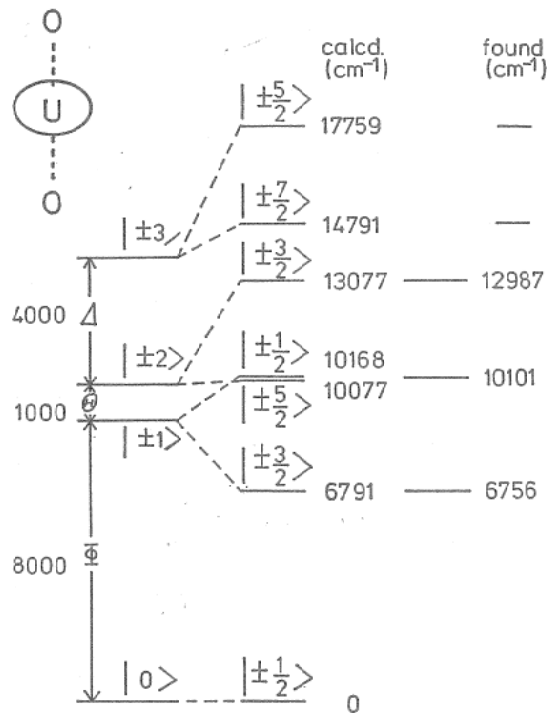


図 4

かの2つの場合が考えられるが, その各の場合について, 電子スペクトルの測定結果も考慮にいれコンピュータによる計算を行った結果, 図3および図4のような電子状態図がえられた. 図3ではスピン軌道結合定数は $1,740 \text{ cm}^{-1}$, 図

4では $1,900\text{cm}^{-1}$ で、いずれも5価ウランの値としては妥当なものである。電子スペクトルもいずれの場合もよい一致がみられる。さていずれが理にかなったものであろうか。今までの考察の過程で考慮しなかった実験結果、つまりESRシグナルの形が対称的であることを考慮すれば、第2の場合がこの条件を満す。すなわち $g_{xx}=g_{yy}=g_{\perp}$ で、 $g_{\perp}>g_{\parallel}$ である。実際、第2の場合には $g_{\parallel}\sim 0.23$ で本ESR装置では観測されない。このようにして電子状態は $|\pm\frac{1}{2}\rangle$ で表わされるクラマース2重項が基底状態とわかったが、5価ウランの溶存状態はどんなものであろうか。

第3図および第4図の左上にモデル的にあらわしたのが、それぞれの電子状態に対応する5価ウランの溶存状態ということができる。ウラニルイオンの本溶液中における還元過程の5価ウランは、上下に1コづつの酸素をもつ軸対称の場にあるが、ウラン酸素結合の強さは赤道面内の方が軸方向よりも強いことがわかったのである。このことは5価ウランの構造に関する従来の常識からは奇妙にみえるけれど、反磁性マトリックス $\text{Cs}_2\text{UO}_2\text{Cl}_4$ および $\text{CsUO}_2(\text{NO}_3)_3$ 中に分散した NpO_2^{2+} の基底状態は、前者中では $|\pm\frac{1}{2}\rangle$ が、後者中では $|\pm\frac{5}{2}\rangle$ と報告されている⁴⁾。このほか、混合酸化物中でも、5価ウランが存在する場合には UO_2^{2+} のユニットとして存在するのではないかといわれていたが、 NaUO_3 について私どもが昨年行った中性子回折実験によれば、5価ウランは6コの酸素原子のつくる八面体の中心にあって、ウランと酸素の距離は面内の4コの酸素との距離にくら

べ、これに垂直な方向の2コの酸素との距離の方が約5%大きいことがわかったのである⁵⁾。

以上のように、5価ウランは溶液中でもESRの測定によって直接に検出されたのである。さきにも述べたように、この辺でウランの酸化状態についての5価ウランのカッコは取り除いてもよいのではないかと考える。

なお、これらの結果については、去る9月5日～10日にかけてイタリアのベネチアで開かれた第1回ランタニドおよびアクチニドの化学と工学に関する国際会議で、セッション講演として発表できたのは幸いであった⁶⁾。

文 献

- 1) C. Miyake, K. Fuji, and S. Imoto, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **13** 53 (1977).
K. Fuji, C. Miyake, and S. Imoto, *J. Nucl. Sci. Technol.*, **16** 207 (1979).
- 2) M. Moriyasu, Y. Yokoyama, and S. Ikeda, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **39** 2211 (1977).
G. Cauzzo, G. Gennari, G. Giacometti, G. C. Agostini, and A. Gambaro, *Inorg. Chim. Acta*, **32** 45 (1979).
T. Harasono, H. Tomiyasu, and H. Fukutomi, *Chem. Lett.*, 1173 (1983).
- 3) C. Miyake, K. Fuji, and S. Imoto, *Chem. Phys. Lett.*, **61** 124 (1979).
K. Fuji, C. Miyake, and S. Imoto, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **42** 253 (1980).
C. Miyake, H. Takeuchi, H. Ohya-Nishiguchi, and S. Imoto, *physica status solidi*, **74** 173 (1983).
- 4) A.F. Leung and E.Y. Wong, *Phys. Rev.*, **2** 180 (1969).
- 5) C. Miyake, S. Kawano, M. Kanamaru, and S. Imoto, (to be published).
- 6) C. Miyake, Y. Yamana, H. Ohya-Nishiguchi, and S. Imoto, *Inorg. Chimica Acta*, Special Issue (1984).