The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	ウランおよびトリウムのちっ化物、炭ちっ化物の加水分解に関する研究
Author(s)	杉原, 淳
Citation	大阪大学, 1971, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/27717
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

I
16
2189

ウランおよびトリウムのちっ化物，炭ちっ化物の加水分解に関する研究

杉　原　　淳

ウランおよびトリウムのちっ化物，炭ちっ化物の加水分解に関する研究

杉　原　　淳

ウランおよびトリウムのちっ化物，炭ちっ化物の加水分解に関する研究

目　　次

緒　言 …… 1

第1章　一ちっ化ウランおよび三二ちっ化ウランの水蒸気による加水分解 …… 3

1－1　試料 …… 3

1－2　実験装置 …… 3

1－3　生成ガスの分析 …… 4

1－4　実験方法 …… 6

1－4－1　水蒸気による加水分解 …… 6

1－4－2　熱分解 …… 6

1－4－3　N_2ガス中での水蒸気による加水分解 …… 6

1－5　実験結果と考察 …… 6

1－5－1　UNの加水分解 …… 6

1－5－2　加水分解後の熱分解 …… 8

1－5－3　N_2ガス中での加水分解とその後の熱分解 …… 9

1－5－4　U_2N_3の加水分解 …… 12

1－6　総括 …… 15

第2章　炭ちっ化ウランの水蒸気による加水分解 …… 17

2－1　$UC_{1-x}N_x$の生成 …… 17

2－2　アミンの分析 …… 17

2－2－1　ペーパークロマトグラフィ法 …… 17

2－2－2　通電ペーパークロマトグラフィ法 …… 19

2－3　実験方法 …… 20

2－4　実験結果と考察 …… 20

2－4－1　$UC_{1-x}N_x$の加水分解 …… 20

2－4－2　（UC＋UN）混合物の加水分解 …… 26

2－5　総括 …… 28

第3章　一ちっ化トリウムの水蒸気による加水分解 …… 29

3－1　ThNの生成 …… 29
3－2　実験方法 …… 31
3－3　実験結果と考察 …… 31
3－3－1　ThNの加水分解 …… 31
3－3－2　N_2ガス中での加水分解 …… 32
3－4　総括 …… 33
第4章　炭ちっ化トリウムの水蒸気による加水分解 …… 34
4－1　$ThC_{1-x}N_x$の生成 …… 34
4－2　実験方法 …… 34
4－3　実験結果と考察 …… 34
4－4　総括 …… 40
第5章　ThN, Th_2N_2O, Th_3N_4, Th(C, N)の水中での加水分解 …… 42
5－1　Th_2N_2O, Th_3N_4の生成 …… 42
5－2　実験装置および方法 …… 42
5－3　実験結果と考察 …… 44
5－4　総括 …… 51
第6章　γ線照射下での加水分解 …… 52
6－1　序節 …… 52
6－2　実験方法 …… 52
6－3　実験結果と考察 …… 53
6－4　総括 …… 55
第7章　考察 …… 56
7－1　反応性 …… 56
7－2　固体生成物と結晶構造 …… 58
7－3　気体生成物と結晶構造 …… 60
7－4　総括 …… 65
総　括 …… 66
発表論文および学会講演 …… 69
参考文献 …… 70

緒言

原子力発電の重要性が増すにつれて核燃料サイクルに対する重要性も増してきている。核燃料サイクルは概略的に述べると，ウラン資源ーウラン濃縮ー転換加工ー燃料の製造ー再処理ということになるが，それぞれの領域における研究，開発の状況は国によって異なっているであろう。我国においても，サイクルの国産化はむろんのこと，サイクルの各領域で，技術的にも経済的にも，それぞれ困難な問題が多々ある。さらに，サイクルの研究，開発も重要であるが，それと平行して当然，炉の型や核燃料そのものについても開発が進められなければならない。

いわゆる在来型炉である加圧水型炉や沸とう軽水型炉などは急速に産業化されつつあり，その燃料もUO_2に定着した感がある。しかしながら，我国では初期装荷および取換燃料を合計すると，天然ウラン換算で１９８０年までに約４万トンまた，１９８５年までに累積で約１０万トンにもおよび，世界のウラン需要はこれの数倍にもなるので，世界的に既知のウラン資源からみて重大な事態になる。このような核燃料の今後の需要の増大は必至であるので，高速増殖炉の研究，開発も急速に進められている。

現在，世界において開発されつつある高速実験炉ないしは，原型炉の燃料としては，ほとんどUO_2－PuO_2混合系が採用もしくは予定されている。ところでトリウムについては^{233}Uの親物質であるThが注目されてから，すでに久しいが，開発および利用が技術的に困難なこともあって^{235}Uと^{239}Puとに目が向けられているのが現状である。しかし資源論からいくと，ウランにくらべてトリウムの埋蔵量の方が多いといわれている位であり，現在ある原子炉の燃料サイクルにトリウムが組み入れられれば，ウランの所要量は節約できることになる。今，米国や西独で開発されつつある高温ガス炉や溶融塩炉の燃料に関しては，^{235}Uや^{239}Puらに比べて良好な性質をもっているので，将来性の高い核燃料として$Th-^{233}U$系が検討されている。

ところで新しい核燃料が開発されるに際して，次の様な諸性質についての検討が望まれる。すなわち，熱力学的性質（高温での挙動），化学的性質（反応性），機械的性質，照射挙動，炉特性（中性子経済など），加工技術などの点である。しかし実際には，これらすべての条件を満足するものは，おそらく存在しないであろう。たとえば，高速炉の核燃料としては酸化物よりも炭化物あるいはちっ化物がすぐれている。それは酸化物よりも炭化物やちっ化物の方が密度が高く，熱伝導性もすぐれており，増殖性がよいからである。しかし，一方炭化物は不銹鋼を炭化するなどの欠点がある。また，ちっ化物は熱伝導率が炭化物と同等もしくはそれ以上で，金属密度もより高いし，被服管との両立性もすぐれているが，一方高速中性子を吸収してH_2やHeガスを発

生し，照射挙動に悪影響をおよぼす。

本研究においては，上に挙げた性質の中，化学的性質（主に反応性）に限り，さらに化合物燃料の中でも，ウランやトリウムの炭化物，ちっ化物などに焦点を絞って検討した。ウランやトリウムは炭素やちっ素など非金属元素と岩塩型の化合物をつくり，金属に似た高い伝導性を示し，いわゆる超硬耐熱性物質といわれているものとよく似ているが，一方では水に対して一般的に不安定である（salt like）。したがって，反応性の点から，これら化合物の化学的な性質を追求するのは興味がある。また，取扱い上における雰囲気との反応性や原子炉冷却材との反応性は安全性の点からも重要な問題である。とくにUCはきわめて酸化されやすく，酸素が炭素と置換することによって相関係や諸性質が大きな影響を受ける。そこで，UCの酸化性を改良する方向でUC－UN系[1][13]や，U－C－O－N系[2]などの研究もなされている。さらに，化合物燃料と水や水蒸気との反応は別な点からも興味があると考えられ，とくに炭化物燃料についてこの方面の研究が今までにも報告されている。[3][4][14]たとえば，UCとUC_2との加水分解による生成ガスの差は結晶構造の差によるものと考えられている。すなわち，炭素数が偶数個の炭化水素およびそれらの結合したワックス様のものがUC_2の加水分解でできやすいのはUC_2ではC－C結合様式が二重結合（1.34Å）に近いためであると考えられている。一方，ウランやトリウムのちっ化物や炭ちっ化物については，このような反応の面からの研究はあまりなされていない。しかし，これら化合物の化学的性質について理解することは実際に有効な核燃料を見出すための一つのポイントになり，また実際に取扱う上にも，水や水蒸気との反応のような基礎的な知識を得ることが必要である。本研究の意義もこの点にある。ここでは研究の対象としてウラン関係はUN，U_2N_3（立方晶），固溶体UC－UNなどを選び，トリウム関係はThN，Th_3N_4（菱面体晶），Th_2N_2O（立方晶），固溶体ThC－ThNなどを選び，これら化合物と水，水蒸気との反応性を追求し，また加水分解反応に対する放射線の影響をも検討することにした。実験の進め方として，反応生成物の種類，その量，反応温度などをしらべ，化合物の結合性や加水分解反応の機構についても考察した。

ところで，満たされていないd軌道をもっている遷移金属化合物については，金属－非金属の結合が強い方向性をもっていることから，セラミック特性が説明され，また結合の共鳴性から輸送現象が説明されている。したがって，一般的にこのような化合物の物理的な性質，たとえばもろさ，融点，電気的性質は広い意味で結合性と関連している。そこで，満たされていないdやf軌道をもっているアクチニド（Th，UPuなど）の化合物においても同様に結合性をしらべることが重要であり，この意味からも加水分解反応をこれら化合物の結合性と関連して今後，考察されることが望まれる。

第1章　一ちっ化ウランおよび三二ちっ化ウランの水蒸気による加水分解

1－1　試料

UNは岩塩型面心立方格子を持つ化合物であって高温においては，わずかに組成幅を持つが，低温ではほとんど$UN_{1.0}$であり[5][6]，その格子定数は4.890±0.002Åである。[7] これ以外のウランちっ素化合物はU_2N_3で，これには2つの構造が知られている。すなわち，低温相の$\alpha-U_2N_3$はMn_2O_3型の体心立方格子をもち，高温相の$\beta-U_2N_3$は六方格子の構造をもっている。$\beta-U_2N_3$の存在領域は現在のところ明確でない。$\alpha-U_2N_3$は非化学量論組成の化合物で，チッ素過剰の境界は今までのところ明らかでないが，Berthold ら[7]は1気圧のチッ素圧中で$UN_{1.75\sim1.76}$のものを見い出している。なお以下単にU_2N_3と書くときはすべて$\alpha-U_2N_3$を意味するものとする。

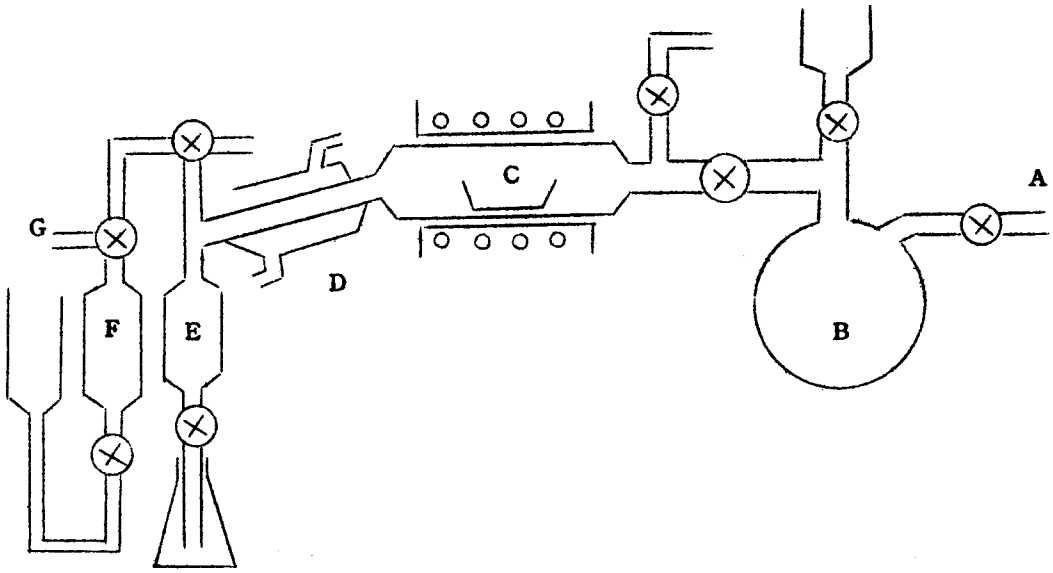
本実験で使用したUNは三菱金属製のもので不純物は酸素が1800ppm 以下，また金属不純物は全部合わせて100ppm以下のものである。U_2N_3はこのUNを銅の網を通して精製したチッ素ガス（1気圧）中で，800℃で約4時間加熱してつくった。ところで，Laparts[8]のU－N系の熱力学的研究に見られるように，U_2N_3はUNとちっ素ガスとの反応で容易につくることができるが，U_2N_3は化学量論的ではなく，過剰のちっ素を含んだU_2N_{3+x}という組成をもつものである。たとえば，Counsell ら[9]はUNをN_2ガスを流しながら，1080℃で加熱した後，真空中で970℃に加熱して$UN_{1.62}$を得た。また，Bertholds ら[7]は$UN_{1.74}$のものをH_2ガス中，800℃で2時間加熱して$UN_{1.62}$を得ている。本実験においてつくったU_2N_3はX線回折により格子定数をもとめると，10.650Åであった。これはBerthold らの報告にあるN/U と格子定数との関係に照して組成をもとめると$UN_{1.68}$に相当した。

1－2　実験装置

加水分解の実験装置図を第1図に示した。すなわち，あらかじめ脱ガスしたB中の水蒸気をAからの Heガスによって炉へ送り，反応後の水蒸気は冷却管Dで凝縮させ，溶液採集器Eに溜めた。したがって水溶性の生成物はここで捕集されることになる。一方気体生成物は Heガスと共に，一定量ずつFに集めて，ガスクロマトグラフGへ導いた。炉の温度は約5°C/分 の速度で上げた。なお，反応管および試料を入れたボートCはともに石英製のものであった。

また熱分解やN_2ガス中での加水分解の実験（ともに後述）もほとんどこれと同じ装置を使用

した。



第1図　加水分解の装置

1－3　生成ガスの分析

ガス分析に使用したガスクロマトグラフは島津製のもので，検出器は熱伝導度検出器である（GC－2C型）。使用条件は以下のとおりである。

キャリヤーガスと流速；He，40 ml／分

カラムの長さと温度　；2.25m（内径3φ），80°C

カラム充てん剤　；　シリカゲル（60～80メッシュ）

モレキュラーシーブ

)(100～200メッシュ)

充てん剤は250°Cで活性化したものを使用した。また定性，定量に使用した標準ガスの種類を第1表に示した。

第1表　標準ガス

ボンベから	H_2, O_2, N_2, C_3H_8, n－C_4H_{10}, i－C_4H_{10}
ガラス容器（1 ℓ）	CH_4, C_2H_6, C_2H_4
化学反応により生成	CO[a], CO_2[b], n－C_4H_8[c], i－C_4H_8[d]

(a)　加温した濃硫酸にギ酸（1～2 cc）を滴下する。

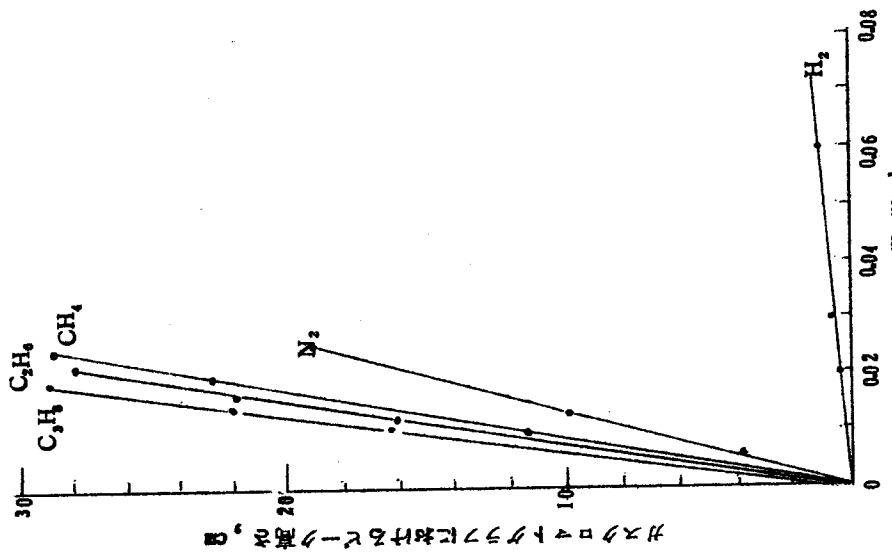
(b)　シュウ酸を約200°Cで加熱する。

(c)　n－ブタノールの加温した濃硫酸による脱水反応。

(d)　s－ブタノールの脱水反応。

モレキュラーシーブでは，主に N_2 の分析を行ない，炭化水素の分析には，シリカゲルを使用した。各気体の確認は各標準気体についてガスクロマトグラフをとり，その保持時間をしらべることによって行なった[10]。

定量には各気体のピークの面積から求める方法があるが，本実験においては，生成ガスのピークが非常にシャープであったことと面積が小さい場合がしばしばあったことから，ピークの高さを求めこれを予め標準ガスにより求めた検量線（第2図）によって補正して定量を行なった。



第2図　各気体の検量線

1－4　実験方法

本実験における加水分解は反応速度をもとめるのではなく反応生成物をしらべ，反応温度やどの様な反応が起るかなどをしらべることが目的であるから，一定温度ではなく昇温しながら反応させた。

1－4－1　水蒸気による加水分解

装置に関しては第2節に述べた。Eに溜めた水溶液を20ccづつ10分毎に取り，0.01規定の塩酸で滴定してアンモニアを定量した。また，ヒドラジンの存在をしらべるため，液をp－ジメチルアミノベンズアルデヒドで発色させて，分光光度計により470$m\mu$における吸収をしらべた。一方気体生成物は水溶液の採集とできるだけ同時にFからGへ送り，これをガスクロマトグラフィーによって分析した。また，加水分解後の固体をしらべるためにX－線回折を行なった。

1－4－2　熱分解

もとの試料や加水分解後の試料などを水蒸気を流さずにHeガス中で昇温しながら加熱する（以後，単に熱分解という）ことによって発生する気体を分析し，また，熱分解後の粉末固体をX－線回折でしらべた。熱分解における装置や炉の昇温速度などは加水分解のときと同じであるが，反応管を予め空焼きし，また，Heガスをシリカゲルに通して反応管へ導き，水や水蒸気などが系の中にできるだけ存在しないようにした。

1－4－3　N_2ガス中での加水分解

1－4－1ではキャリヤーガスとしてHeガスを使ったが，ここではN_2ガスがその役割をし，水蒸気との混合状態で加水分解反応を行った。この場合は発生する気体よりも溶液中のNH_3や加水分解後の固体の分析に重点をおいた。

1－5　実験結果と考察

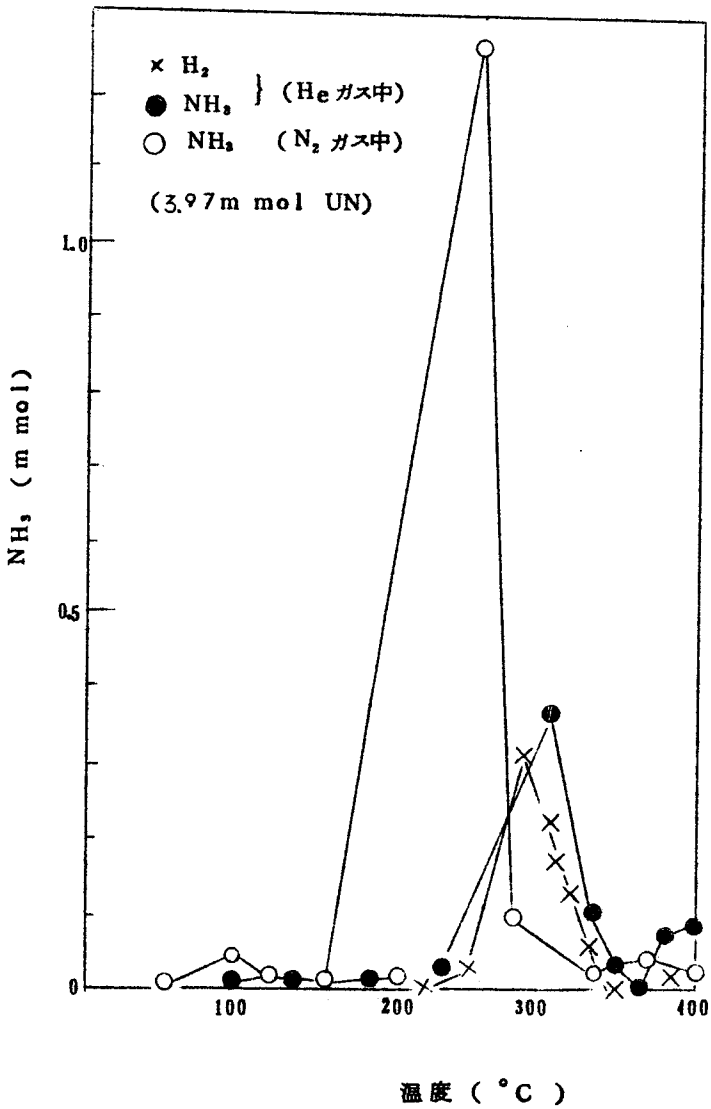
1－5－1　UNの加水分解

UNと水蒸気との反応による気体生成物および溶液中の生成物を室温から400°Cの温度範囲においてしらべた。その結果を第3図と第2表とに示した。反応生成物は気体としては主にH_2で，400°C近くでわずかにN_2の発生が認められた。溶液中にはNH_3のみでN_2H_4は認められなかった。一方反応後の固体はX－線回折によれば，その回折線は幅広く，UO_{2+x}とU_2N_{3+y}との混合物であった。また，UNによる回折線は認められなかった。これらの結果からUNの加水分解の反応式は先ず次のように考えられる。

$$UN + 2H_2O = UO_2 + NH_3 + \frac{1}{2}H_2$$

また部分的に

$$3UN + 2H_2O = UO_2 + U_2N_3 + 2H_2$$



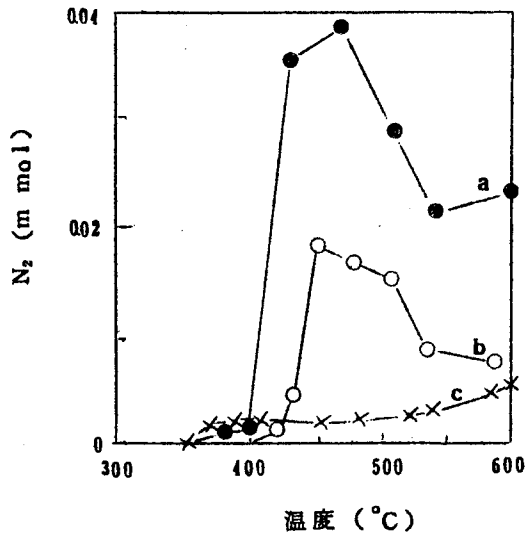
第3図　UNの加水分解

第２表　ＵＮの加水分解生成物と加水分解後の固体の熱分解による生成物

反　　応	N_2	NH_3	H_2
	分解前の試料中の全ちっ素量に対する割合，％		(m mol／g)
加水分解（$UN+H_2O$）	0.15	21	0.97
反応（$UN+H_2O$）後の固体の熱分解	10.5	0	0
加水分解（$UN+H_2O+N_2$）	—	39.4	—
反応（$UN+H_2O+N_2$）後の固体の熱分解	6.7	0	0

１－５－２　加水分解後の熱分解

加水分解を４００℃まで行なった固体をHeガスのみの雰囲気中で６００℃まで加熱して熱分解させた。その結果を第２表と第４図に示した。これから明らかなように，かなりのN_2



第４図　次の固体の熱分解によるN_2の生成
a：3.19m mol　$UN+H_2O$からの固体
b：3.19m mol　$UN+H_2O+N_2$からの固体
c：3.82m mol　U_2N_3

が発生し，NH_3，H_2，O_2 などは発生しなかった。また，熱分解後の固体のX－線回折図には，UO_2 と U_2N_3 とが認められ，その格子定数はそれぞれ，5.460Åと10.650Åであった。加水分解後の固体を定量的に $UO_{2+x}(N)$ と U_2N_{3+y} に分別することは困難であるから，化学分析からこれらの組成を厳密に決定することはできなかった。また UO_{2+x} の正確な x の値を格子定数から得ることはできないが，5.460Åという値からこの酸化物が化学量論的でないことは明らかである。なお化学量論的な $UO_{2.0}$ の格子定数は5.470Åである[12]。このようにして加水分解によって完全に UO_2 になるまでに，固体生成物が一たんちっ素を吸収し，しかもそれが高温で N_2 を放出しやすい状態にあることが熱分解によって明らかになった。

以上のように，UNの加水分解では高次ちっ化物が形成されることがほぼ確かになったが，このようなちっ素のとり込みをもう少し詳しくしらべるために，He ガスの代りに N_2 ガスを流しながら加水分解を行なった。その結果について次に記した。

1－5－3　N_2 ガス中での加水分解とその後の熱分解

この実験において生成した NH_3 の量の温度変化を第3図に示し，同時に先述したHe 雰囲気での加水分解の場合と比較した。これから明らかなように N_2 雰囲気では，NH_3 が生成されやすく，第2表にも示したようにHe 雰囲気の場合の2倍近く生成した。これに関するもう少し詳しい考察は後述する。この実験での固体生成物はX－線回折によると主に UO_{2+x} であり，わづかに U_2N_{3+y} も認められた。

次に1－5－2と同じように，400°Cまで加水分解を行なった試料を熱分解すると，N_2 の発生が認められた。むろん NH_3，H_2，O_2 などは生成しなかった（第4図b）。一方400°C までの加水分解でできた U_2N_{3+y} の格子定数は10.650Åから熱分解後に10.657Åにわずかに変化した。この変化はBertholdら[7]が報告している組成と格子定数との関係から考えるとN／Uで0.022に相当した。この組成変化に対応する N_2 の発生量を計算すると約1％であった。ここでUNからつくった試料である粉末の U_2N_3（N／U＝1.68）を上記のように室温から600°C までで熱分解したところ，第4図cに示したように400°C 付近から N_2 の発生が認められた。この N_2 量はもとの $UN_{1.68}$ 中のちっ素の1.1％であった。この場合も格子定数は熱分解の前後で10.650Åから10.657Åへ変化した。ところが第4図からも明らかなように加水分解後の試料 U_2N_{3+y} の熱分解による N_2 の発生は上の U_2N_3 の熱分解のときよりはずっと多かった。すなわち第2表に示したように N_2 ガス中で加水分解した試料の熱分解では，はじめに含まれていたちっ素量の6.7％が発生し，またHe 雰囲気で加水分解した試料の場合は10.5％であった。このような N_2 の多量の発生は熱分解のと

きだけではなく，室温から600°C までつづけて加水分解した時に高温領域でも認められた。この多量のN_2 の発生は単に高次ちっ化物が分解してN／Uが小さくなるということだけでは説明できない。多くのちっ素がU_2N_{3+y} 以外の他の形で加水分解後の固体生成物中に含まれていなければならない。それがどのような形で加水分解生成物中に含まれているかは明白ではないが，一つの可能性として，ちっ素はUO_2 の格子の中に含まれているのではないかと考えられる。最近Dellら[11]はUNの酸化の際に発生したチッ素はUO_2 の格子に溶け込み，UNの酸化の最終生成物がUO_3N_x であると推測している。

以上の点からUNの加水分解や熱分解の機構はさらに詳しくは次のように表わすことができるであろう。

$$UN + 2H_2O = UO_2 + NH_3 + \frac{1}{2}H_2$$

また一部，次のような反応もおこっている。

$$UN + H_2O \rightarrow UO_2(N) + UN_{1.7} + H_2$$

また熱分解に対しては

$$UO_2(N) \rightarrow UO_2 + N_2$$

450°C以上でのNH_3 の増加はおそらく，400°C 以下で生成したU_2N_{3+y} の加水分解によるものであろうと考えられる。なおU_2N_3 の加水分解については1－5－4で述べる。

次に加水分解で生成したNH_3 の量に注目すると興味ある事実が見られた。すなわち，N_2 ガス中における加水分解ではNH_3 生成量は39％で，Heガス中ではその値は21％であった（第2表）。このように N_2 ガスの存在によってNH_3の収量が増加した事実は後述するU_2N_3 の加水分解においても認められた。一方熱分解によって発生したちっ素の量はN_2 ガス中で加水分解した固体生成物の場合には，単にHe ガス中で加水分解した固体生成物の場合よりも少なかった。すなわち N_2 ガスの雰囲気は固体生成物中へのちっ素のとり込みを少なくし，NH_3 の収量を大きくする効果があると考えられる。このようなN_2 ガスの影響は次のように説明されるであろう。すなわち，UNは水蒸気によって酸化されてUO_2 になりチッ素原子を放出する。このちっ素原子は水素と反応して，NHやNH_2 などの遊離基をつくる。これらの遊離基がUO_2 やUNなどの格子の中へ入ったり，あるいは水素と反応して他の遊離基をつくる。そこで，もしこれらの遊離基が格子の中へ入る前に，何らかの機構でN_2 ガスの雰囲気のためにこわされるとするならば，N_2 ガス中での加水分解によるNH_3 の生成は Heガス中での加水分解のときよりも多くなると考えられる。このような妨害の機構は明らかではないが，

一つの可能性として次のような反応が考えられる。

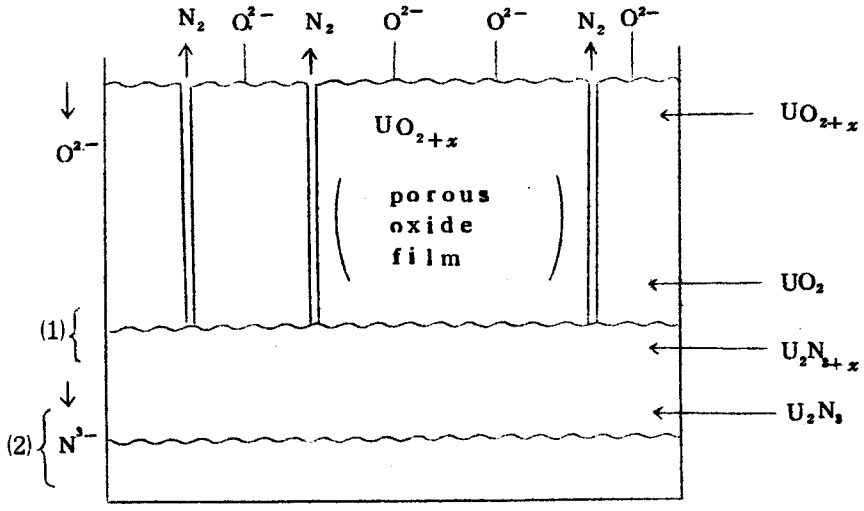
$NH + N_2 = N_3H$（この基は格子の中へ入ることができない）

$N_3H + H_2 = N_3H_3$

$N_3H_3 = NH_3 + N_2$

このようにしてNH_3を生成し，一方固体中への侵入が妨害されるのではないかと推測される。

ここでUNの酸化について言及すると，UNはO_2との反応においても高次チッ化物を生成する。すなわち，酸化による生成物である原子状ちっ素が一部のUNと反応してU_2N_{3+x}を生成する。また$N + N \rightarrow N_2$の反応もおこっており，気体として放出されることもある。このようにちっ素が固体の中へとり込まれるのはDellaによると，化学ポテンシャルの差の下に酸素が固体中へ拡散していくのでそれによってちっ素の固体からの放出が制限されるからである（第5図）。



第5図　UNの酸化の模式図[11]

(1)　$UN_{1.7} + 2O^{2-} \rightarrow UO_2 + 1.7N$

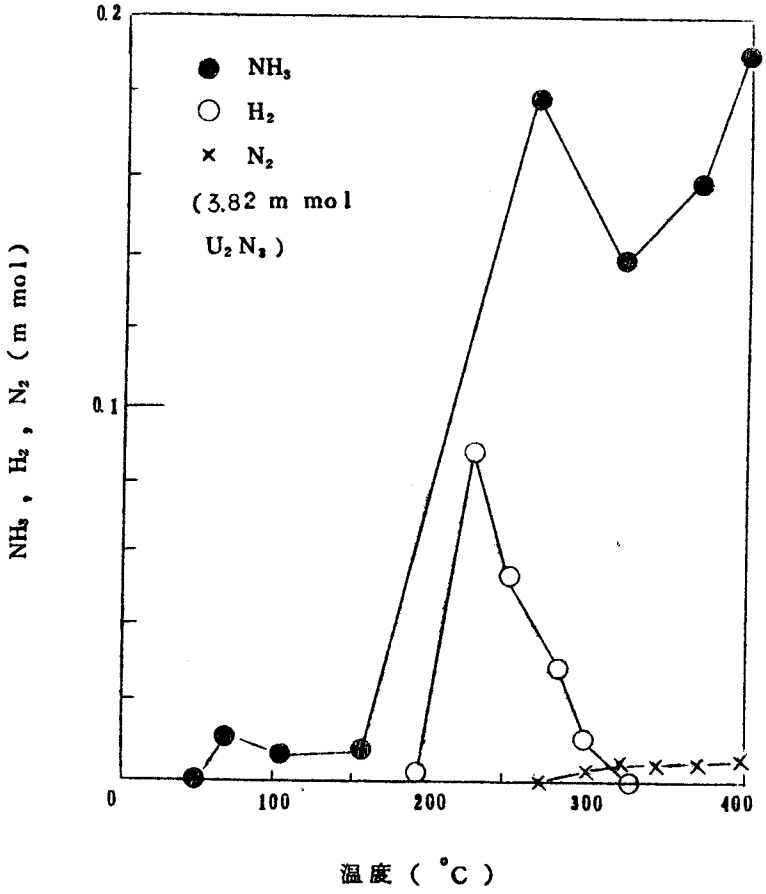
(2)　$UN + \frac{1}{2}N \rightarrow UN_{1.5}$

加水分解反応においてく固体生成物の様子は表面へ向って，$UN \rightarrow U_2N_3 \rightarrow UO_2$と概略的に書くことができるから，反応の機構は酸化と類似しているであろう。ただ，加水分解の場合は

H_2Oの解離的吸着がおこってOH^- が UO_2 層を通って，固体の中を移動するものと推測される。また金属ウランの水との反応機構についてもOH^- や O_2^- のような拡散の可能な基が固体の格子の中を動くことによってウランの酸化がおこるといわれている。

1－5－4　U_2N_3 の加水分解

U_2N_3 の加水分解の実験もＵＮの場合と同じようにして行なった。生成物であるNH_3，H_2，N_2 の量が温度上昇と共に変化する様子を第６図に示した。H_2 と N_2 以外の気体生成物は認められなかった。また溶液についてもＵＮのときと同じように分析したが，N_2H_4 は認められなかった。周知のようにヒドラジン（N_2H_4）はＮ－Ｎ結合をもっているが，これが生成しなかったことは少し以外なようにも思われる。なぜならば，ＵＣのようにＣ－Ｃの対が存在しない



第６図　U_2N_3 の加水分解

化合物でも加水分解に際して，エタン（C_2H_6）やエチレン（C_2H_4）などを生成するからである。これをもう少し具体的に考えてみると，UC中の最近接C－C結合距離は3.51Åで，U_2N_3では最近接N－N距離は2.77Åである。したがって，この点からみるとUCの加水分解でC－C結合やC＝C結合をもった化合物が生成する以上に，U_2N_3ではN－N結合をもった化合物の生成が考えられる。ところが実際には，N_2H_4は生成しなかった。これはN_2H_4が約250°C以上では，かなり不安定であるからではないかと考えられる。

次に400°Cまでの加水分解後の粉末固体のX－線回折によると，ほとんどU_2N_{3+x}でその格子定数は10.599Aであった。ここでU_2N_3に対するN／U比と格子定数との関係がこの値まで外挿できるとすれば，上のU_2N_{3+x}の化合物におけるN／U比は1.84になる。したがって，約300°CまでのU_2N_3の加水分解は次のように考えられる。

$$UN_{1.68} + 2H_2O = UO_2 + 1.68\,NH_3 - 0.52\,H_2 \qquad (1)$$

$$1.84\,UN_{1.68} + 0.32\,H_2O = 0.16\,UO_2 + 1.68\,UN_{1.84} + 0.32\,H_2 \qquad (2)$$

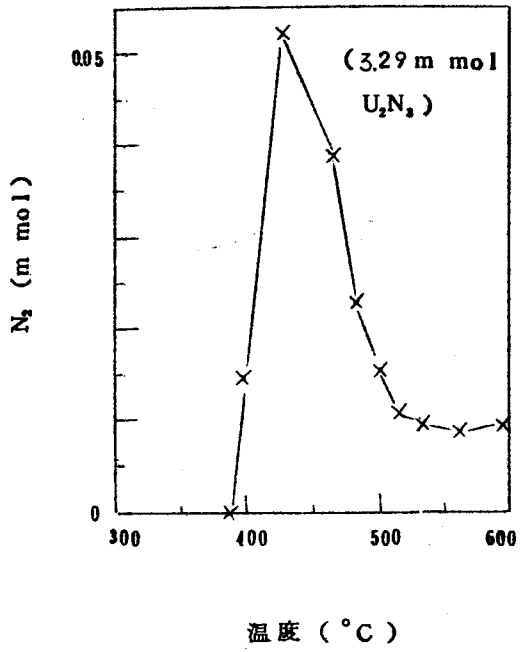
(1)に対して(2)がおこる比率をαとすると，

$$(1+1.84\alpha)\,UN_{1.68} + (2+0.32\alpha)\,H_2O = (1+0.16\alpha)\,UO_2 + 1.68\,NH_3 + 1.68\alpha\,UN_{1.84} + (0.32\alpha - 0.52)\,H_2 \qquad (3)$$

実験から300°C以下のNH_3の生成量は4.3%であったから，αの値を$1.68/\{1.68(1+1.84\alpha)\}=0.043$から求めると約12になる。したがって，(3)式の$H_2$の係数である$(0.32\alpha-0.52)$の値は正になるから，$N_2$ではなく$H_2$が発生する。このことは300°C以下では加水分解によってH_2が発生した事実とよく一致する。一方300°C以上ではH_2は発生しなくなり，N_2が発生した。したがって，この時はおそらく，(3)のH_2の係数の符号は300°C以下の場合と逆になると推測される。このことから300°C以上では(1)の反応が優先的におこっており，次のように表現するのが適当と考えられる。

$$UN_{1.68\sim1.84} + 2H_2O = UO_2 + 4/3\,NH_3 + 0.35\sim0.51\,N_2$$

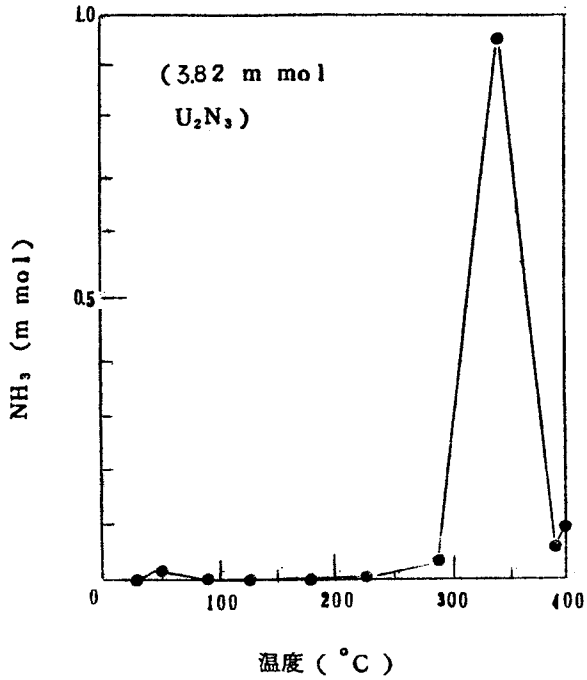
次にU_2N_3の場合についても，400°C以下で加水分解反応を行なった後の固体生成物をUNのときと同様に室温から600°Cまで昇温しながら熱分解した。その結果，第7図に示したように400°C位からN_2の多量の生成が認められた。この場合もNH_3やO_2は生成しなかったが，H_2がわずかに検出された。また，熱分解後の固体生成物はU_2N_{3+y}（a＝10.640Å）とUO_{2+x}（a＝5.461Å）とであった。両者の相対的な量を求めるために，あらかじめU_2N_3とUO_2とを各種の割合に混ぜた粉末についてX－線回折でそのピークの高さとモル比との関係を求めておき，それから生成物中のU_2N_{3+y}とUO_{2+x}との割合を求めたところ，U_2N_{3+y}／



第7図　U_2N_3 の加水分解後の固体の熱分解

UO_{2+x} ≃ 3：1であった。加水分解後にできたU_2N_{3+y} の格子定数10.599Åは熱分解後に10.640Aに変化した。この熱分解によって生成したN_2 の量は格子定数より求めたN/Uの変化による計算値によれば約8%であった。この値は実測値の7.3%とよく一致している。

次にU_2N_3 の加水分解についても，N_2雰囲気で行なった。このときのNH_3 の生成量の温度変化を第8図に示した。すなわち，この場合のNH_3 の生成量は400°C以下ですでに18%に達した。これは第6図のHe雰囲気での加水分解の場合の12%よりも多かった。加水分解からの固体生成物は$UN_{1.84}$ではなく，UO_2（a＝5.461Å）と$UN_{1.69}$（a＝10.641Å）とであった。これは13頁で述べた熱分解後の固体生成物と同じである。N_2 ガス中での加水分解後，U_2N_{3+y} の格子定数とUO_2／U_2N_3（モル比）とがHe ガス中での加水分解による生成物をさらに熱分解した時のものとよく似ているところに興味深い点がある。これはおそらく雰囲気のN_2ガスの影響に因ると考えられる。すなわち，N_2ガスは加水分解におけるNH_3の生成量を増加させるが，ちっ素原子やある種の基が結晶の格子の中へ入り込むことを妨げるであろう。一方熱分解は加水分解生成物のUO_2 やU_2N_3 の格子へ侵入したちっ素原子を追い出す効果を



第8図　N_2 ガス中でのU_2N_3 の加水分解

する。したがって，N_2 ガス中で加水分解した後の生成物はHe ガス中で加水分解し，その後熱分解してできた生成物とほぼ同じものになったのではないかと考えられる。

1－6　総括

第1章ではUNとα-U_2N_3とについて，He ガス中での加水分解，400 °C 以下の加水分解後の試料の熱分解，さらにN_2 ガス中での加水分解などの実験を行なった結果を述べ，NH_3やN_2の生成量あるいは固体生成物のX－線回折によって求めた格子定数などの点から検討した。

加水分解はほぼ次の式であらわすことができる。

$$UN + 2H_2O = UO_2 + NH_3 + \frac{1}{2}H_2$$

$$U_2N_3 + 4H_2O = 2UO_2 + \frac{8}{3}NH_3 + \frac{1}{6}N_2$$

しかし実際には，ちっ素の固体中へのとり込みなどが起るため，この式からはずれていろいろ

の現象が現われた。すなわち，気体生成物はUN，U_2N_3のどちらの場合も，主にH_2であった。また，U_2N_3の場合は300 ℃以上においてのみH_2の代りにN_2が発生した。UNもU_2N_3も600 ℃まで昇温するとほゞ$UO_{2.1}$に変化した。しかし400 ℃以下では，UNの場合には$UO_2(N)$や$UN_{1.7}$などが生成しこれらからは熱分解によってN_2が発生した。一方U_2N_3の場合は$UN_{1.84}$が生成し，これが熱分解によってN_2を放出して$UN_{1.7}$へ変化した。

しかし，N_2ガス中での加水分解では，UN，U_2N_3ともに，Heガス中での加水分解に比較して固体中へのちっ素の侵入は少なかった。たとえばU_2N_3の場合は固体生成物は$UN_{1.7}$であって，上記の熱分解の結果と同じであるのは興味がある。またN_2ガス中での加水分解では，先の加水分解に比較してUNとU_2N_3のどちらの場合にもNH_3の増加が認められた。

ちっ化ウランの加水分解の特徴はUNまたはU_2N_3などによってちっ素がとり込まれ，高次ちっ化物や含ちっ素酸化物などが生成されることである。さらにN_2ガス中での加水分解において示されたように，雰囲気ガスとしてのN_2は固体によるちっ素のとり込みを妨げ，NH_3の生成量を増加させる効果をしていることが分った。

第2章　炭ちっ化ウランの水蒸気による加水分解

UCやUNは高い熱伝導度をもち，また密度もそれぞれ12.97と13.53g/cm³でUO₂，UP，US などよりも高く，とくに高速炉用に有望であるが，化学的な安定性は後者の3つのものよりもいく分，低いようである。とくにUCはUNに比べて水などに対する反応性が大きく，また化学量論的組成をもつものをつくるのが難しい。そこでUCとUNとの固溶体をつくって，たがいの短所を補い，対酸化性や高温での安定性をよくすることが考えられる。このようなことから，U(C，N) については今までにも比較的よく研究されており，特に熱力学的な性質についてはよく報告されている[12][13][14]。しかし化学的な性質についてはあまり研究がなされていない。

この章において，加水分解反応の観点からU(C，N) の化学的性質をしらべた。

2－1　$UC_{1-x}N_x$の生成

UCとUNとは全率固溶することはよく知られており，その製法も次の6つの方法が主なものである。

1) UN＋C　　2) UN＋UC　　3) UN＋UH_3＋C

4) UC＋N_2　　5) UO_2＋C＋N_2　　6) UC＋NH_3 (加圧)

本実験では，簡単で不純物なども入りにくいと考えられる1) の方法で製造した。

UN（三菱金属製，O_2 ＜ 1800 ppm，他金属の不純物100 ppm以下）と黒鉛のそれぞれの粉末をいろいろな成分比で Arガス中において混合し，5トン/cm²の圧力でペレット（8φ，3mm）をつくった。次にこれらのペレットを真空中で，6時間，1450°Cで加熱した。

固溶体$UC_{1-x}N_x$の組成と格子定数との間にはほぼVegardの法則が成り立つので[14]，X－線回折により求めた格子定数からそれらの組成を決めた。加水分解に使用した試料は次のとおりである。

$UC_{0.81}N_{0.19}$，$UC_{0.69}N_{0.31}$，$UC_{0.53}N_{0.47}$，$UC_{0.22}N_{0.78}$，$UC_{0.13}N_{0.87}$。

2－2　アミンの分析

2－2－1　ペーパークロマトグラフィ法

ペーパークロマトグラフィによるアミンの分析[15]は簡単で，しかも再現性があるのでこれに

よって定性，定量を行なった。一般にペーパークロマトグラフィは密閉器の中で溶媒をろ紙に浸透させ，上昇法で展開させる。展開法には，一次元法と二次元法とがあるが，低級アミンは一次元法でも十分に分離できるので本実験では一次元法で行なった。以下に各項目ごとに述べる。

ろ紙；東京ろ紙No.５１Aを用い，0.2％酢酸ナトリウムに浸して自然乾燥したものを使用した。

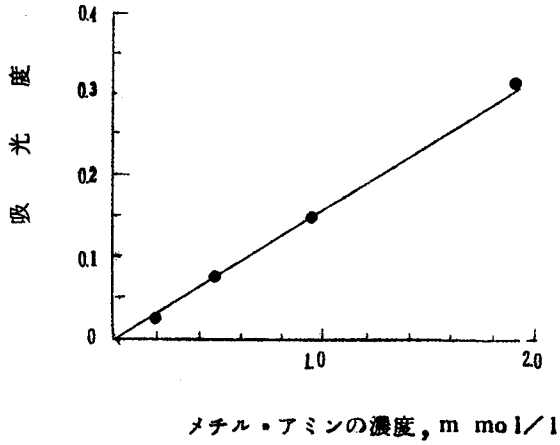
試料の添加；0.０２ml 用のマイクロピペットを使い，１回添加するごとに，乾燥させ，これを５回くり返した。標準としたCH_3NH_2，$C_2H_5NH_2$，$C_3H_7NH_2$も同じようにして添加し，試料と同一ろ紙上で展開させた。

展開液；ブタノール，酢酸，水（４：１：５）の割合で分液ろ斗でよく混ぜ，静置後，二層に分れた上層のものを使用した。

展開条件；溶媒を入れた装置は水平な所に置き，装置の気密を確め，その内部を展開溶媒の蒸気で１時間ほど，飽和しておいた。また，展開温度は室温（２５℃）で，展開時間は５時間であった。展開後，ろ紙を室内で乾燥させて発色させた。

発色剤と発色方法；0.２％ニンヒドリンの水飽和ブタノール溶液をろ紙に噴霧し，１０分間ほどろ紙によく浸透させてから，約１１０°Cの乾燥器内で発色させた。

定量方法；問題のアミンは水によく溶けるので，上記の発色後の紫色のスポットを切りとり，５ｃｃの水の中へ浸して約１時間，色素の抽出を行なった。またこのろ紙を乾燥させてから，再び抽出し，場合によっては３回くり返した。この抽出後の溶液について，分光光度計で570 mμ における吸光度をしらべ，標準のアミンであらかじめ作成した検量線（第 9 図）にもとづいて試料の定量を行なった。なお検出の精度は±0.００４m mol／l であった。



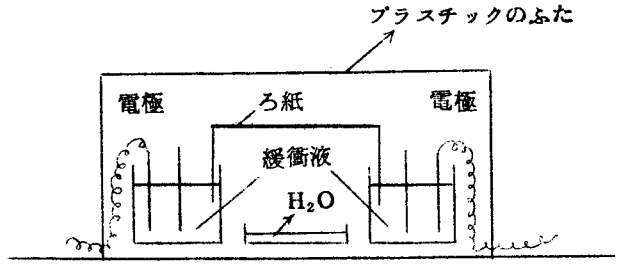
第９図　メチルアミンの検量線

2－2－2　通電ペーパークロマトグラフィ（ろ紙電気泳動法）

ろ紙電気泳動法とはろ紙を電解液または緩衝液の保持体として，その上に検べようとする物質をつけ，両端に⊕⊖の直流電圧を与えて物質を移動させ，定性および定量する分析法である。[17]

一般に水溶液中の粒子またはイオンなどの移動速度は $u=\frac{\zeta DE}{4\pi\eta}$（$\zeta$：ゼータ電位，D：溶液の透電度，E：両極間の電位勾配，η：液の粘度係数）で表わされ，ろ紙上の電気泳動においても基本的には同じであるが，ろ紙の長さ l も関係してくる。すなわち，$u=\frac{\zeta DE}{4\pi\eta l}$ である。uに及ぼす要因のうち，この式の中に含まれるもの以外にも，電気浸透，毛細管流，蒸発など諸種の要因がある。このように，ろ紙電気泳動法はその泳動値に及ぼす条件が非常に多い方法であるが，試料を常に標準品と同時に泳動させることによって，ほとんど問題は起らない。

本実験に使用した装置は第１０図に示したものである。



第１０図　ろ紙電気泳動装置

操作について簡単に述べると，各試料を出発線上（ろ紙の中央）に，適当な間隔をあけて，ミクロピペットで帯状に添加し，そのろ紙を試料の近くまで電解液に浸して液がろ紙の全面に浸透してから，電流を通じた。泳動後のろ紙は乾燥させてから，ニンヒドリンで発色させた。なお泳動条件は以下のとおりである。

１枚のろ紙当りの電流値，	２～８ mA
電圧	２８.５ V／cm
泳動時間と温度	２０分間，２０ °C
緩衝液とpH，酢酸ソーダ／酢酸＝５／２	pH＝３.８
ろ紙の長さと幅，	２８cm，２cm
冷却剤，四塩化炭素	

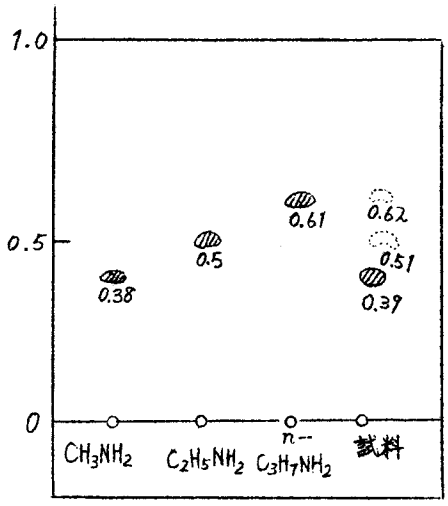
2－3　実験方法

加水分解の方法はちっ化ウランのときと同じ方法で行なった。またＵＣとＵＮの各粉末を機械的に１：１（モル比）に混合した試料についても同様に加水分解反応を行なった。

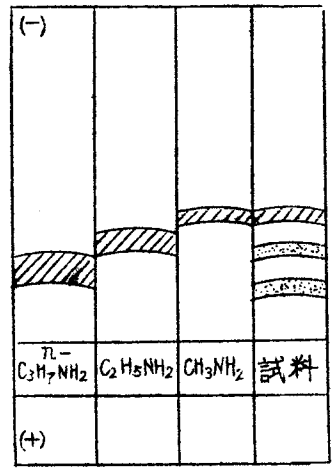
2－4　実験結果と考察

2－4－1　$UC_{1-x}N_x$の加水分解

$UC_{1-x}N_x$ の加水分解において生成した気体はH_2，CH_4，C_2H_6，C_3H_8 などである。また溶液中にはNH_3以外にアミン類が検出された。すなわち，CH_3NH_2，$C_2H_5NH_2$，$C_3H_7NH_2$ などである。これについて，ペーパークロマトグラフィと通電ペーパークロマトグラフィの結果をそれぞれ第１１図と第１２図に示した。スポットの下の数字はR_f値を示している。

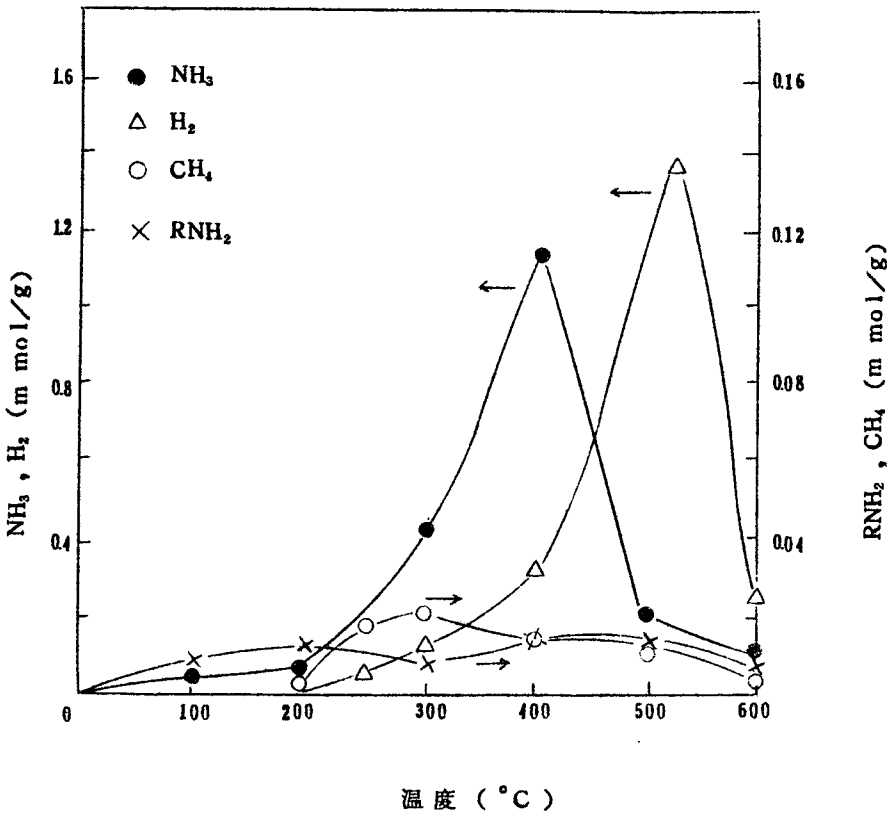


第１１図　加水分解により生成したアミンと標準のアミンのペーパークロマトグラフィ



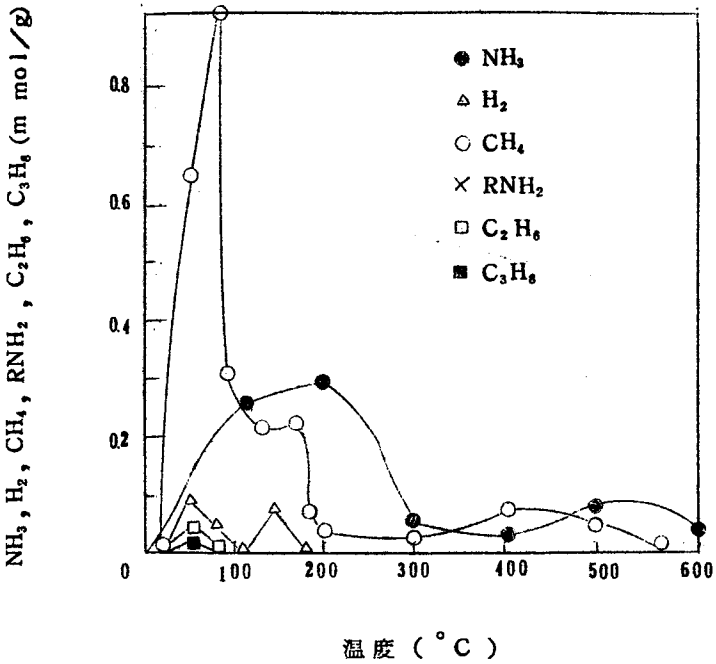
第１２図　加水分解により生成したアミンと標準のアミンの通電ペーパークロマトグラフ

加水分解の温度上昇と共に，これらの生成物の量がどのように変化するかを３種類の組成のものについて第１３～１５図に示した。まず，$UC_{0.22}N_{0.78}$（第１３図）はＵＮの加水分解における挙動とほぼ同じであった。すなわち，３００°C 以上の温度においてのみ，H_2やNH_3

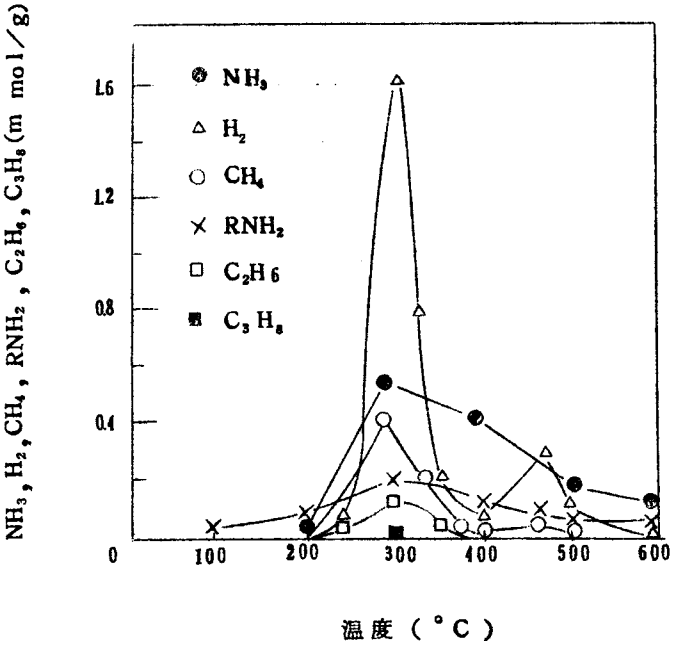


第１３図　$UC_{0.22}N_{0.78}$ の加水分解

の生成が活発であった。しかしＵＮの場合と異っている点はＵＮの場合には３００°Cと５５０°C 付近の２つの領域で顕著な反応が見られたが，この固溶体においては，その様子は見られなかった。また炭化水素やアミンの生成は全過程を通じてわずかであった。次に$UC_{0.81}N_{0.19}$（第１４図）については，その反応はUCに近い挙動を示した[18]。すなわち，１００°C以下でもよく反応し，この温度以下でもCH_4は全生成量の約８０％が生成し，同時にC_2H_6やC_3H_8も生成した。この図からも明らかなように，前の試料に比べて，反応温度がずっと低い方へ移っている。次に$UC_{0.53}N_{0.47}$（第１５図）は上記の２つの試料のちょうど中間的な様子を示したが，この試料の組成（C／N≈１：１）からも期待されるように，アミンはこの固溶体において最も多かった。ところで中間的な挙動を具体的に見ると，図から分るように，まず反応温度において現われている。たとえば，３００°C 以下で生成したNH_3の量の全生成量に対する割合は$UC_{0.22}N_{0.78}$，$UC_{0.53}N_{0.47}$，$UC_{0.81}N_{0.19}$の各組成に応じて，２７.２，４５，８７.４％



第１４図　$UC_{0.81}N_{0.19}$ の加水分解



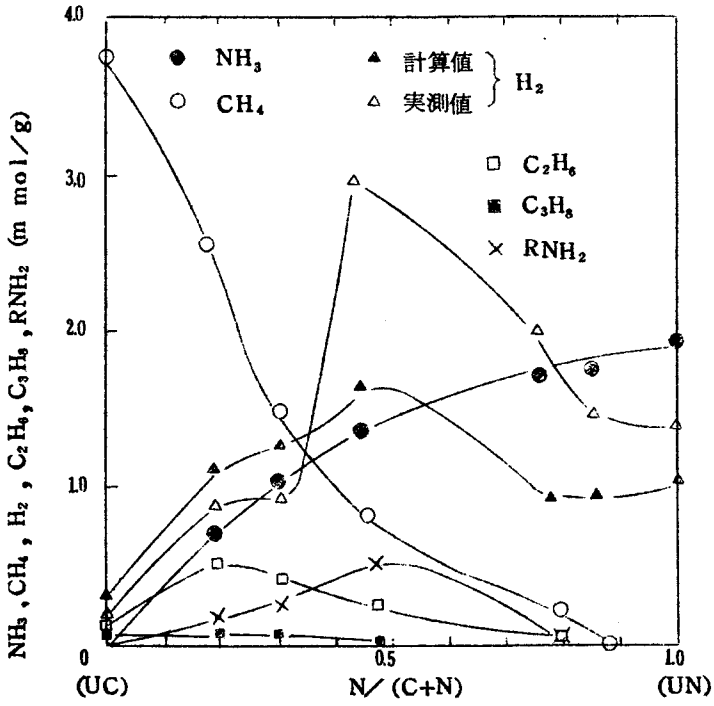
第１５図　$UC_{0.53}N_{0.47}$ の加水分解

であった。

次に第１６図に生成物の量とC／(C+N)との関係を示した。この図から明らかなように，加水分解による主な生成物はCH_4，NH_3，H_2などである。したがって，もっとも簡単に考えられる反応は次のとおりである。

$$UC_{1-x}N_x + 2H_2O = UO_2 + (1-x)CH_4 + xNH_3 + \frac{x}{2}H_2$$

実験結果のこの式からのずれを知るために，各生成物中に含まれている炭素やちっ素の量を生成物の量から計算して，その分布をしらべた。この結果が第３表に示されている。これによると，$UC_{0.81}N_{0.19}$に含まれていたちっ素の約９９％がNH_3とRNH_2とに変化し，また炭素も約９９％が炭化水素とアミンとに変化した。一方$UC_{0.53}N_{0.47}$については，ちっ素の24.3％，また炭素の20.3％がアミンになった。これはどの固溶体の場合よりも大きな値であった。また各生成物に変化した炭素は１００％にはならず，６７％だけであったが，ちっ素はほとんどNH_3とRNH_2とに変化した。次に$UC_{0.22}N_{0.78}$の場合，ちっ素の６２.５％が，また炭素は１９.５％だけ加水分解により気体や溶液生成物として現われた。以上のように，炭素やちっ素

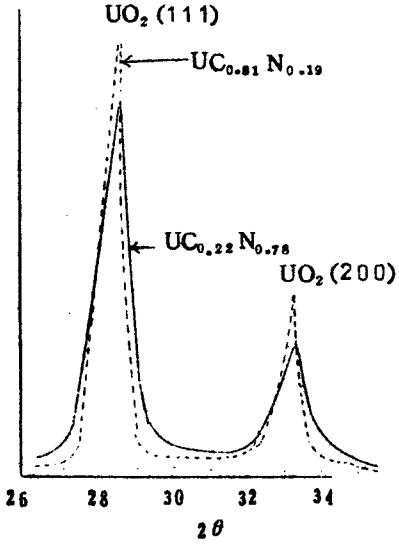


第１６図　各固溶体とその加水分解生成物の量

第3表　加水分解生成物への炭素とちっ素の分布

試　料	生成物中のちっ素（%）			生成物中の炭素（%）				
	NH_3	RNH_2	合計	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	RNH_2	合計
UC	—	—	—	90.4	4.9	1.0	—	96.3
$UC_{0.81}N_{0.19}$	80.0	19.8	99.8	77.3	16.0	1.5	4.6	99.4
$UC_{0.69}N_{0.31}$	78.4	20.5	98.9	54.5	13.0	1.1	9.6	78.2
$UC_{0.53}N_{0.47}$	75.2	24.3	99.5	37.6	7.6	1.0	20.8	67.0
$UC_{0.22}N_{0.78}$	60.4	2.1	62.5	11.9	1.2	0	7.4	20.5
$UC_{0.13}N_{0.87}$	57.5	0.6	58.1	8.5	0.1	0	4.2	12.8
UN	55.0	—	55.0	—	—	—	—	—

のバランスを考えると，特にちっ素の多い試料を考えると，分解後炭素やちっ素はまだかなり固体中に残存していると考えなければならない。すなわち，ちっ素含有量の多いU（C，N）の場合はUNのときに見られたようにちっ素の一部が固体の中へとり込まれていると考えられる。このことは第17図に示されたX－線回折図からも定性的に分る。この図では$UC_{0.22}N_{0.78}$



第17図　加水分解後の固体のX線回折図

の加水分解後の試料からのX－線回折図を$UC_{0.81}N_{0.19}$の場合と比較して示してある。これから見られるようにUO_2のピークはもとのちっ素の多い試料では少ないものよりも幅が広くちっ素の固溶を示唆している。またちっ素の他の一部は高温領域でNH_3の分解によって失われていると考えられるが，その量がどの位かは分らない。一方炭素も固体中に残存していると考えられるが，どの様な状態で存在しているかは明らかではない。一つの可能性としてはワックスのような高次炭化水素がある。また600°Cまでの加水分解においてCO_2の発生が見られたことからも炭素が残存していることが明らかである。

固体の中に炭素やちっ素が加水分解後もいく分残っているということに対する他の根拠は加水分解の時に発生するH_2の量に関する考察からも得られる。すなわち，次のような一般式を考えるとH_2の量の変化が明らかになる。まず炭化水素については，

$$nUC + 2nH_2O = nUO_2 + C_nH_{2n+2} + (n-1)H_2$$

$n=1$，2，3がそれぞれCH_4，C_2H_6，C_3H_8に対応する。次にアミンについても次のように書かれる。

$$(nUC+UN) + (2n+2)H_2O = (n+1)UO_2 + C_nH_{2n+1}NH_2 + \frac{2n+1}{2}H_2$$

ただし，前述したように本実験において$n=2$，3のアミンは少なかったので，すべて$n=1$のものとして以下の考察も行なった。またNH_3については次のとおりである。

$$UN + 2H_2O = UO_2 + NH_3 + \frac{1}{2}H_2$$

このように，加水分解反応に際して発生するH_2の量はアミンや高次炭化水素ほど多くなる。第15図に各生成物の量から，発生するH_2の量を計算したものをH_2（計算）として示してある。この計算値と実測値との差異は$UC_{0.53}N_{0.47}$の近くやUNに近い組成のものほど大きかった。これは次のように考えられる。すなわち，定量的に述べるのは困難であるが，これらの試料においてはワックスのような高次炭化水素やU_2N_{3+x}が多くできているためと考えられる。

次に生成物の分布において，生成したCH_4とC_2H_6との量を比較するのは興味がある。すなわち，炭素含有量の多い試料においてはC_2H_6／CH_4比はUCのときの値0.06よりは一般に大きく，$UC_{0.69}N_{0.31}$の試料においてこの値は0.26となり，もっとも大きかった。これは炭素含量の多い試料ほどC－C結合が生成されやすいだろうという単純な考えでは説明がつかない。このような点から固溶体の加水分解においては，アミンやシアン化水素などC－N結合をもった化合物がC－C結合の生成に何らかの役割をしている可能性がある。そのために，加水分解

による生成物の分布がより複雑なものになり，反応機構なども簡単に表現できない。

以上のように炭ちっ化ウランの加水分解では，その組成がUCに近づくほど反応温度が低くなり，ほとんどの炭素やちっ素がそれぞれ低次の炭化水素やアンモニアになっていく。ここでUCやUC_2などの加水分解についても少し検討してみるためにUCおよびUC_2の加水分解による生成物の質量分析の結果（mol %）を第4表に示した[19]。

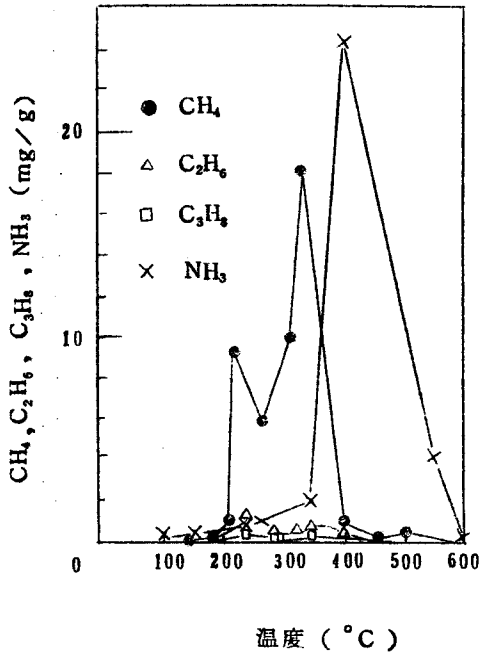
第4表　UCとUC_2との加水分解による生成気体

	H_2	CH_4	C_2H_4	C_2H_6	C_3H_8	C_4H_{10}	C_6H_{14}
UC	8.9	79.7	0.8	3.1	1.2	0.5	1.6
UC_2	14.1	17.3	5.3	39.4	2.0	5.9	—

これからも明らかなように，UC_2の混在しないUCの加水分解からもC－CやC=CやC-C-Cなど炭素の連鎖した炭化水素が11.4%も生成している。このことはU(C，N)からアミンの他にCH_4を除いた炭化水素とりわけC_2H_6が多く生成したことと関連して，加水分解によってどのようにしてC－CやC－N結合が生じるかという問題をひきおこす。次にこの観点から行なった一つの実験結果について述べる。

2－4－2　(UC＋UN)混合体の加水分解

この結果を固溶体$UC_{0.53}N_{0.47}$の場合と比較して，第5表に示した。これによると，(UC＋UN)混合体では，炭素はほとんど完全に気体生成物に変化し，またちっ素も約50%がNH_3に変化した。ところが固溶体の場合のように，C－N結合をもった化合物は生成しなかった。次にこの場合の反応の経過を第18図に示した。CH_4とNH_3の検出にいく分時間的なずれがあるが，生成温度のちがいはそれ以上であり，UCとUNとが別々に反応したことを示している。したがって，この試料ではUCとUNとがたがいに別々に加水分解され，UNにおいて形成されたNHやNH_2のような遊離基が他の基，たとえばCH_3などと反応することが妨げられている。このようにして炭ちっ化物の加水分解においてC－C，C-N，C-C-Nなどの結合が形成される可能な機構は次のようなものと考えられる。すなわち，第1番目にNHやNH_2などの基がCH_3などと反応するとしても，長い距離を移動するのではなく，反応表面のごく小領域においてたがいに反応して，C－CやC－Nなどの結合が形成される。第2番目の可能性として，加水分解の初期段階でC－C，C－N，C－C－Nなどの結合ができて，それに水素が添加してアミンなどができ，またスケルトンの形成や重合などによって高次炭化水



第１８図　混合体（ＵＮ＋ＵＣ）の加水分解

第５表　加水分解生成物における炭素とちっ素の分布について，固溶体（Ｃ：Ｎ≈１：１）とＵＮとＵＣの機械的混合体（等モル数）との比較

生成物	$UC_{0.53}N_{0.47}$		ＵＮとＵＣの混合体	
	ちっ素 (%)	炭素 (%)	ちっ素 (%)	炭素 (%)
NH_3	75.2	…	55.0	…
RNH_2	24.3	20.8	0	0
CH_4	…	37.6	…	90.4
C_2H_6	…	7.6	…	4.9
C_3H_8	…	1.0	…	1.0
Total	99.5	67.0	55.0	96.3

素が形成される。たとえば，シアンやニトリルなどからアミンができる場合，次のような反応が推測される。

$$HCN + 2H_2 = CH_3NH_2$$

$$H_3CCN + 2H_2 = C_2H_5NH_2$$

以上の２つの機構のうち，どちらがC_2H_6やC_3H_8あるいはアミンの生成に役割を果しているかを決めることは，この段階においては困難であると思われる。

2－5　総括

本章では，いろいろの組成の一炭ちっ化ウラン$UC_{1-x}N_x$の加水分解を第１章と同じように研究し，ＵＣとＵＮの加水分解の挙動と比較検討した。生成物は気体としてH_2，CH_4，C_2H_6，C_3H_8などで，溶液中にはNH_3，CH_3NH_2，$C_2H_5NH_2$，$C_3H_7NH_2$などが認められた。また生成物の種類は試料の組成比C／（C+N）によって変らなかったが，その量は変化した。一方反応温度は組成によって著しく影響され，炭素の多い固溶体すなわち，組成がＵＣに近いものほど容易に反応し，逆にＵＮに近い組成のものほど反応温度は高かった。

炭ちっ化ウランの加水分解における特徴はアミンが生成することである。その量はC／N≒1：1の固溶体において最も多かった。

炭ちっ化ウランの加水分解反応の機構をしらべるために，ＵＮとＵＣとを機械的に混合した試料の加水分解を行なった。この場合には，アミンは生成しなかった。このことから，アミン生成の機構として２つの可能性が考えられた。１つは遊離基同志が短い距離の移動によって相互作用し，Ｃ－Ｎなどの結合をつくるという考えであり，他はＣ－Ｃ－Ｎのようなスケルトンがまず加水分解初期にでき，次にこれが水素化されるという考えである。

第3章　一ちっ化トリウムの水蒸気による加水分解

トリウムは次の核反応で核分裂性同位体の供給を増大する。

$$^{232}\mathrm{Th}\,(n,\gamma)\,^{232}\mathrm{Th} \xrightarrow{\beta^-} {}^{233}\mathrm{Pa} \xrightarrow{\beta^-} {}^{233}\mathrm{U}$$

したがって，緒言にも述べたようにトリウムは高速増殖炉や転換炉などのこれからの核燃料として重要な物質である。ThもUと同じように超硬耐熱物質をつくる。たとえば，Th-O，Th-N，Th-C，Th-B，Th-P，Th-S などの系である。今のところこれらの化合物に関する研究はウランの場合にくらべて，ずっと少ないようである。とくにその化学的性質については，文献も非常に少ない。

Kempter[24]や Kachi[25]らは ThC や ThC_2 の基礎的な性質の1つとして加水分解の研究を行ない，生成物と炭化物の結晶構造との関連性を報告している。

本実験においては，Th-N系について水や水蒸気との反応から化合物の化学的な性質をしらべた。本章においてTh-N系のうち，一ちっ化トリウム（ThN）を扱い，次章で固溶体Th（C，N）について述べる。

3－1　ThNの生成

トリウムとちっ素との反応については，Gerdsら[20]が速度論的な面から研究を行ない，850 ℃から1500 ℃の範囲において，ちっ素がトリウムへ溶け込む量は温度に対してほぼ直線的に変化することを報告している。またTh-N系の相平衡に関するBenz らの研究[21]によると，N／Th＜1では，ThNとThの2相が存在する。しかしThNはUNと異なっていて，かなりの組成幅が存在するようであるが，ThN_{1-x} の下限はまだ分っていない。ところでTh-N系についての知見は今のところ，確立されていないが，次の3相の存在が知られている。

第6表　Th-N系

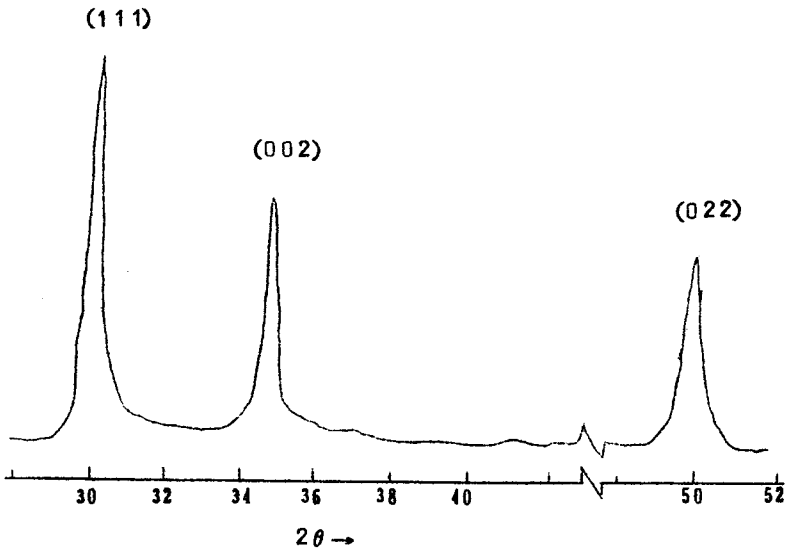
	結晶構造	格子定数 Å	文献
ThN	面心立方，Nacl型	a＝5.159～5.163	(22)
Th_3N_4	菱面体　Al_4C_3 型	a＝3.871 c＝27.385	(23)
Th_2N_2O	六方晶　La_2O_3 型	a＝3.883 c＝6.187	(23)

次にAuskern[22]らのThNの製法を示す。

金属Th（粉末）→N_2 | 200 torr, 550 °C, 1 hr | → | 760 torr, 900 °C, 2〜3 hrs | → Th_3N_4 → 分解

| 真空, 1400 °C, 4 hrs | → ThN

本実験において使用したThN は次のような方法でつくった。すなわち，粉末の金属トリウム（Americar Potash社製，99.4〜7%Th，0.03〜0.07%Ca，0.05〜0.08%Fe，0.02%Aℓ）を活性化銅（約200 °C）を通して精製したN_2ガス中（711torr）で4時間，1240 °C で加熱した。反応後，X線回折で分析すると（第19図），Th_3N_4やThO_2などの相は認められなかった。また重量変化から求めたN／Thは0.94で格子定数はa＝5.163Åであった。なお，加水分解に使った粉末の粒度は100〜200メッシュであった。



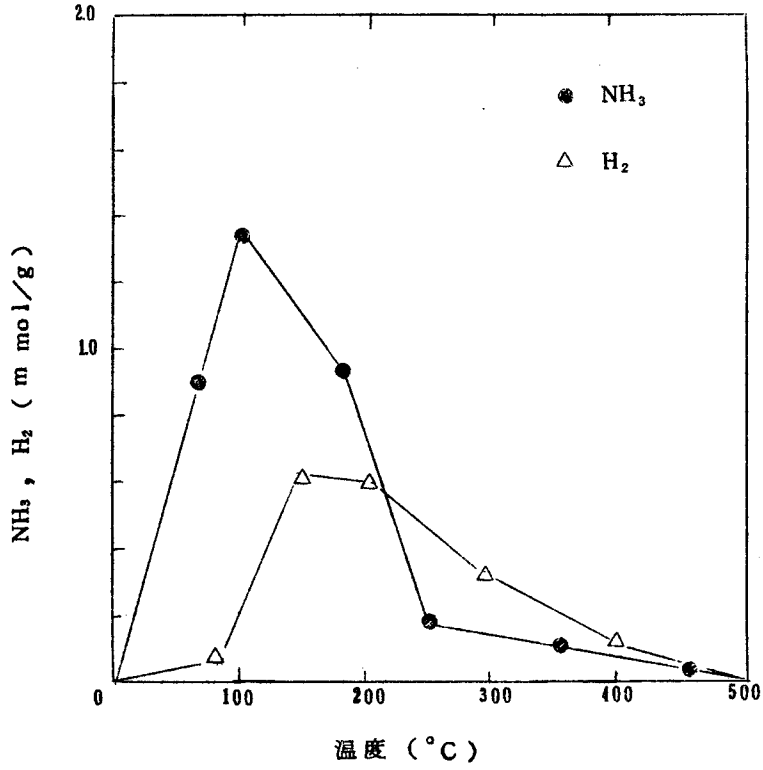
第19図　ThNのX線回折図

3－2　実験方法

加水分解，熱分解，N_2 中での加水分解のどの実験もウラン化合物の場合と同じであるので，ここでは少量する。

3－3　実験結果と考察

検出された反応生成物はH_2とNH_3とであった。また，UN や U_2N_3の場合に認められたN_2の発生はこんどは認められなかった。次に反応の過程を第２０図に示した。これから明らかなように，１００～２００°C の温度領域で，すでによく反応し，NH_3は２００°C 以下で全生成量の９１％が生成した。前述したように，UN の加水分解のときは３００°C と ５５０°C付近で，反応が活発であった。そして高温領域でも多くのNH_3が生成したのは，低温領域でU_2N_{3+x}のような高次ちっ化物ができ，それが高温領域でさらに加水分解するからであると考えた。ところがThNの加水分解においては，高温でそのような現象は認められなかった。このことはThNの加水分解においては，高次ちっ化物はほとんど生成していないことを示唆している。さらにこの



第２０図　ThNの加水分解

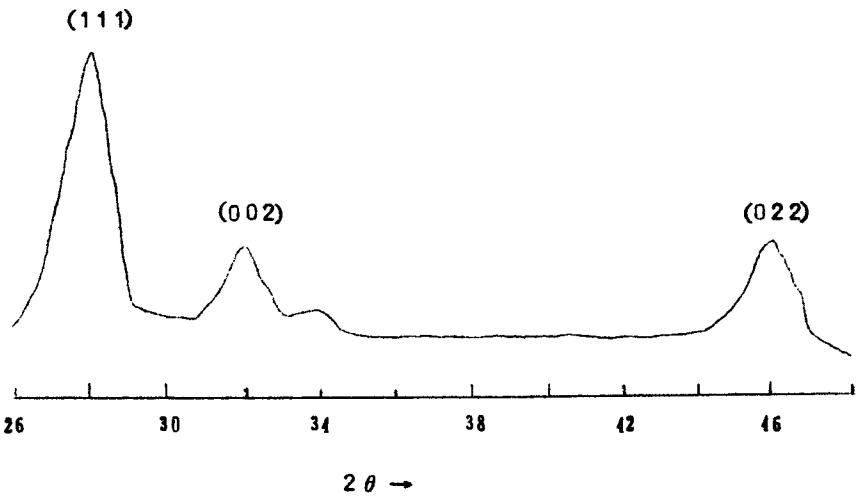
事実は加水分解後の試料の熱分解によって，N_2 が発生しなかったことや，またN_2 ガス中での加水分解によるNH_3 の生成量は普通の加水分解（Heガス中）におけるその生成量とほとんど変らなかったことなどからも確認された。この結果を第7表にまとめた。こゝに明らかなように，ThNを加水分解した後の試料からの熱分解によるN_2 の放出量はUNの場合と比較してかなり少なかった。

第7表　加水分解後の試料の熱分解によるN_2の放出量

(m mol／g)

加水分解	ThN	UN
Heガス中	0.016	0.33
N_2ガス中	0.017	0.21

一方X－線回折の結果においても第21図に示されているようにThO_2の回折線のみでTh$_3N_4$やTh$_2N_2O$などによる回折線は認められなかった。



第21図　ThNの加水分解（室温～550 °C）後のX線回折図

ThNの水に対する反応性はPuNといく分類似している。すなわち，PuNは低温でも湿った空気中において分解され，したがって水との反応性は大きい。たとえば，Brownら[27]は空気中で15分ごとに30°Cずつ昇温しながら，PuNを加熱していくと90°C付近で，重量増加が急速になったと報告している。また加水分解による固体生成物の点からみると，PuNは室温で反応して，$PuO_2 \cdot xH_2O$を形成する。一方高い温度では，PuNがPuO_2を還元してPu_2O_3（六方晶）を形成するといわれている[28]。これは次の反応による。

$$3PuO_2 + PuN \rightarrow 2Pu_2O_3 + \frac{1}{2}N_2$$

ThNも室温でも容易に水と反応するから，空気中の水蒸気を吸着して$ThO_2 \cdot xH_2O$になると考えられる。しかしUNは低い温度では反応しないので，おそらくこのような化合物は生成しないであろう。

ところで，水蒸気を含まない酸素との反応では，PuNはUNと同じく300°C付近で燃焼が始まりPuO_2になる[28]。ThNの燃焼開始もほぼ同じ位の温度であると考えられる。しかし水が存在すると，上述のようにそれに対する抵抗性がPuNもThNもUNとはかなり異なっている。このような点にもアクチニド金属の複雑さが現われており，今後このような化学的性質について解明されることが望まれる。

3－4　総括

ここではThNの加熱水蒸気による加水分解について述べた。生成物はNH_3とH_2とであった。この点についてはUNの場合と相異はない。しかしながら，反応温度はThNの場合はUNと比較してかなり低かった。また熱分解によるちっ素の発生量やX－線回折などによって確認されたように，Th_3N_4のような高次ちっ化物やTh_2N_2Oのような化合物は生成しなかった。さらに，N_2ガス中における加水分解でNH_3の生成量は増加しなかった。これらの点がUNの加水分解に対する挙動と異なっていた。すなわちThNの場合にはUNの場合に比べて固体中へのちっ素のとり込みが少なかったわけである。その理由は高次ちっ化物の結晶構造にあると考えられた（後述）。

第4章　炭ちっ化トリウムの水蒸気による加水分解

トリウムの岩塩型化合物の中で，ちっ化物および炭化物はリン化物や硫化物のように物理的には，超硬耐熱性を持っているが，その化学的性質については前章でも述べたように，空気中の水蒸気によっても容易に酸化される，いわゆる salt-like な性質をもっている。また炭化物はちっ化物以上に反応性が高いようである。これの加水分解の研究はすでに報告されている[24][25]。たとえば，ThCでは加水分解による生成ガスはCH_4がほとんど100%を占めることと炭化物の結晶構造などとの関連性が述べられている。しかし固溶体ThC-ThNに関するこの種の報告は今のところない。反応性とは直接，関係がないかもしれないが，最近Benz によってなされた興味ある研究[15]として，$ThC_{1-x}N_x$ の融点の組成変化に関する報告がある。

本章においては，$ThC_{1-x}N_x$ をつくり加水分解によって生成物をしらべ，その種類と反応性などについて，$UC_{1-x}N_x$ の場合と比較しながら，固溶体の組成による変化を検討した。

4－1　$ThC_{1-x}N_x$の生成

ThC と ThN も UC と UN と同じように全率固溶し，固溶体を容易に生成することができる。しかしUC-UNほど熱力学的にもまだあまり研究されていないのが現状である。

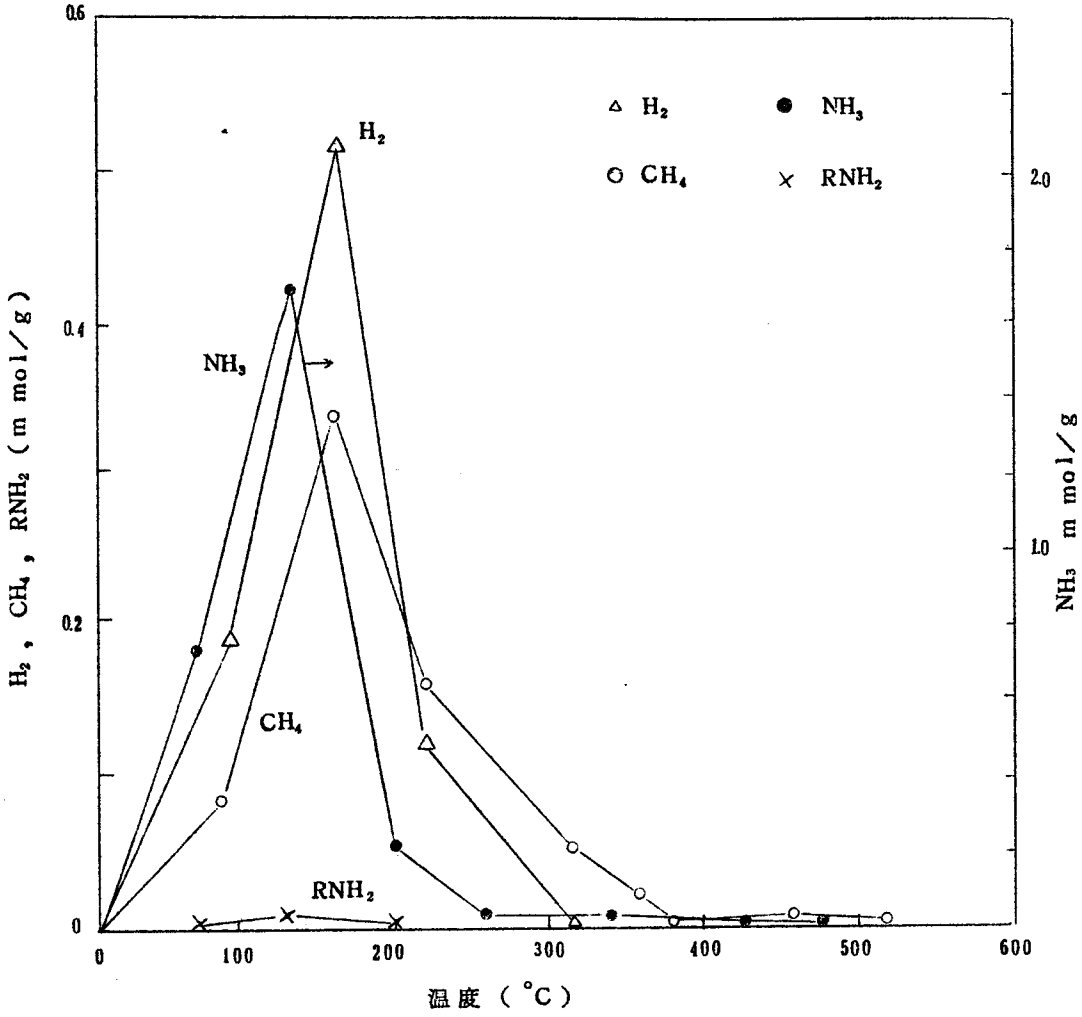
本実験で使った$ThC_{1-x}N_x$の生成法は次のとおりである。3－1で述べたようにしてつくったThNの粉末と黒鉛粉末とを所定量だけ混合し，プレス（Ar ガス中）してペレット（8φ，3 mm）をつくる。これを真空中で，4時間，1700℃～1750℃で加熱した。反応後，X－線回折によって格子定数を求め，Vegard の法則が成り立つと仮定して，組成xを決めた。ここで使った試料は次のものである。$ThC_{0.19}N_{0.81}$，$ThC_{0.42}N_{0.58}$，$ThC_{0.53}N_{0.47}$，$ThC_{0.64}N_{0.36}$，$ThC_{0.76}N_{0.24}$。

4－2　実験方法

加水分解の方法およびアミンの分析などは今までと同じであるので，ここでは省略する。

4－3　実験結果と考察

$ThC_{1-x}N_x$の水蒸気との反応の経過を3つの試料について以下に述べる。先ず，$ThC_{0.19}N_{0.81}$の結果を第22図に示した。横軸は加熱水蒸気の温度で，縦軸は左側がRNH_2，CH_4，



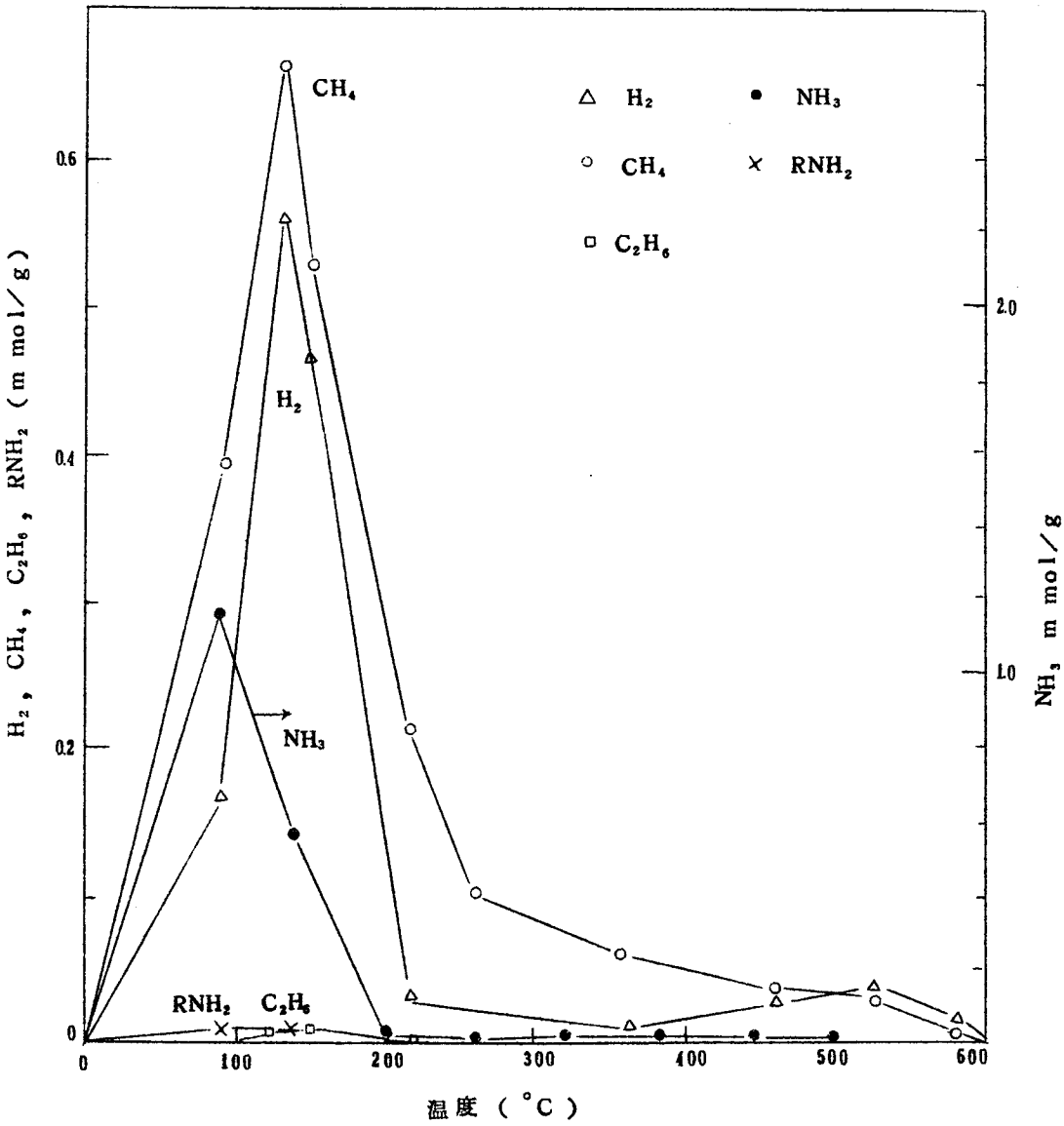
第22図　$ThC_{0.19}N_{0.81}$ の加水分解

H_2 の各生成量を表わし，右側はNH_3を表わしている。いづれも単位はm mol／g である。反応温度は１５０°C 付近にあり，２００°C に達する前に反応はほぼ完了するようである。たとえばNH_3は全生成量の約９６％が２００°C 以下で生成し，またCH_4についてはこの値は約８４％であった。

次に$ThC_{0.53}N_{0.47}$についてみると，その生成物の種類は上の試料と変らない。この場合の反

応経過を第２３図に示した。反応は１００°C 付近からはじまり，２００°C 以下で生成される NH_3 は全生成量の約９７％であり，また CH_4 に対するこの値は約８５％であった。

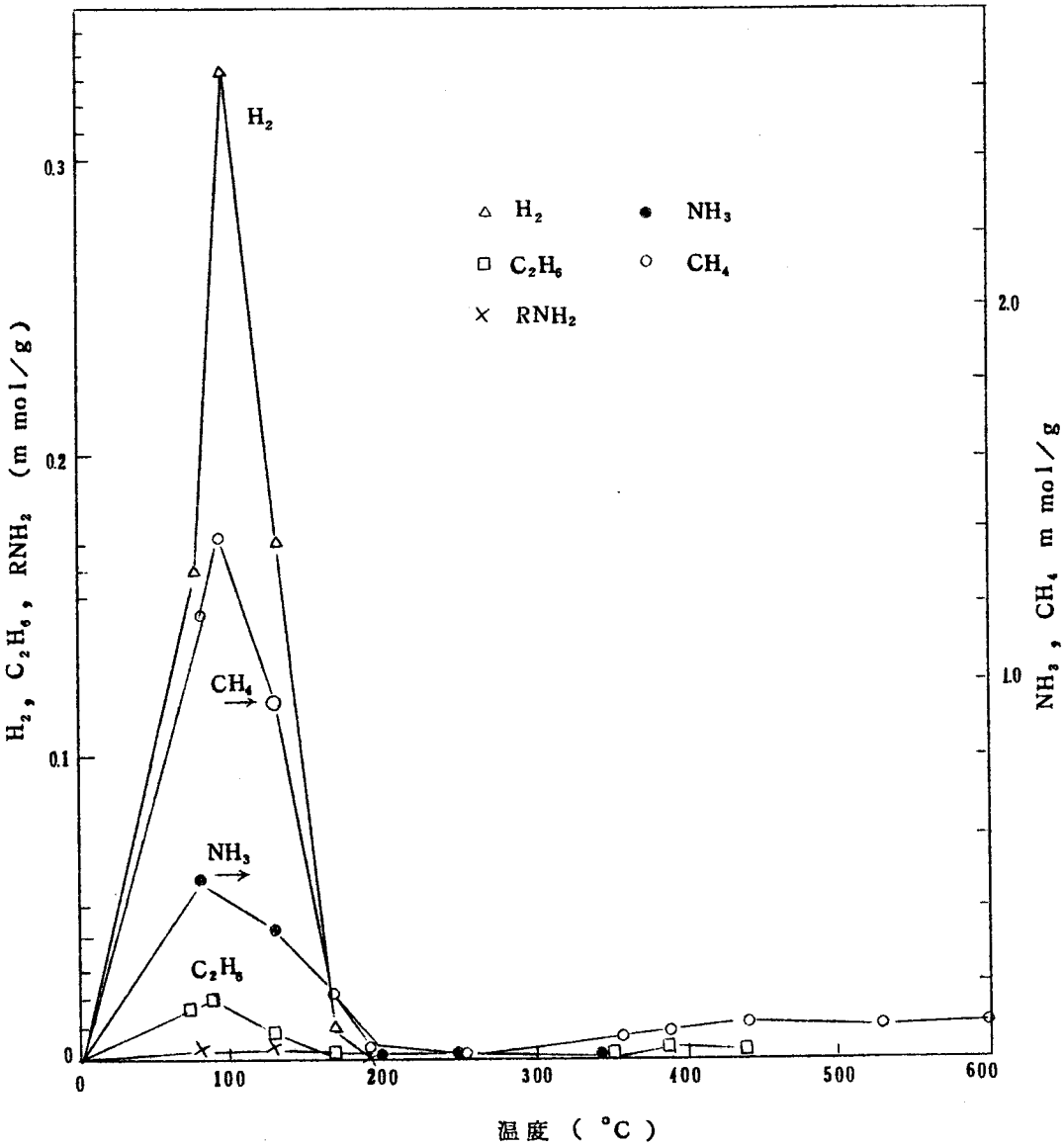
次にこれらの試料中で，最も炭素含有量の多い $ThC_{0.76}N_{0.24}$ も上の２つのものと生成物の種類は変らないが，第２４図に示したように，反応はほぼ８０°C から始まり，これらの試料中でも最も低い温度で反応がおこることが分る。また，２００°C 以下での NH_3 の生成量は約９７％



第２３図　$ThC_{0.53}N_{0.47}$ の加水分解

であり，CH_4 は約９０％が生成した。以上の反応経過についての結果から，$ThC_{1-x}N_x$ の反応性は炭素含有量の多いものほど大きいことが分った。すなわち，固溶体の組成がThCに近づくほど反応温度が低くなる。

次に各固溶体中の炭素やちっ素が加水分解による生成物へどのように分布しているかを第８表に示した。これから明らかなように試料中のちっ素の８０％以上が NH_3 になった。これは各固溶



第２４図　$ThC_{0.76}N_{0.24}$ の加水分解

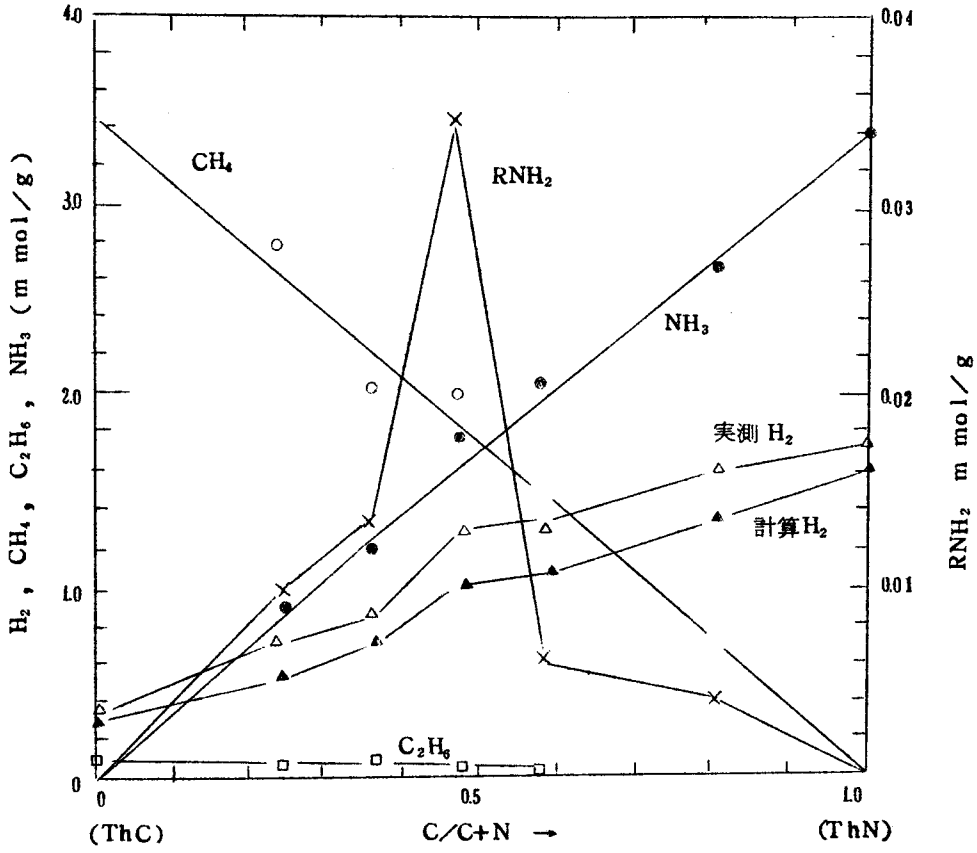
体によって大した差はないが，炭素の多い試料ほどNH_3の生成率が大きくなる傾向を示している。一方炭素も79%以上がCH_4になったが，その生成率は各試料において大差はなかった。また，他の生成物，C_2H_6，C_3H_8，RNH_2らは少なかった。RNH_2はC／N比が大体1である$ThC_{0.53}N_{0.47}$において最も多く生成した。一方加水分解後の5つの試料について，それぞれ酸素中で約30分間，900°Cに加熱し，試料中の炭素をCO_2に変化させ，炭素分析を行なった。その結果，固体生成物中に，もとの試料中の炭素の12～15%の残存炭素が認められた。これは，おそらくワックス状の高次炭化水素であると考えられる。ところで金属トリウムの水蒸気との反応では，ThO_2とH_2とが発生するが，その副反応として，トリウム－水素化合物ができ，真空中で1200°Cに加熱すると，H_2が発生することが認められている[26]。したがって，$ThC_{1-x}N_x$の場合もOHなどが固体中へ入り，Cと結合して炭素質なものができることは充分考えられる。

第8表　加水生成物における炭素とちっ素の分布

試料	生成物中のちっ素（%）			生成物中の炭素（%）					
	NH_3	RNH_2	合計	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	RNH_2	residue	合計
ThC	—	—	—	86.4	2.4	0		—	88.8
$ThC_{0.76}N_{0.24}$	87.7	0.94	88.6	81.9	1.9	0.28	0.26	14.1	98.4
$ThC_{0.64}N_{0.36}$	87.1	0.87	88.0	80.8	4.0	0.38	0.49	11.6	97.3
$ThC_{0.53}N_{0.47}$	84.9	1.22	86.1	81.5	1.8	0	1.33	12.8	97.4
$ThC_{0.42}N_{0.58}$	87.4	0.24	87.6	79.6	1.6	0	0.32	15.5	97.0
$ThC_{0.19}N_{0.81}$	81.9	0.15	82.1	79.8	1.2	0	0.47	15.0	96.5
ThN	83.6	—	83.6	—	—	—	—	—	—

次に$ThC_{1-x}N_x$の加水分解の特徴を，さらに明らかにするために各生成物の量を固溶体の組成に対してプロットした。その結果を第25図に示した。これから分るように，CH_4やNH_3の生成量は組成に対してほぼ直線的に変化している。これは$ThC_{1-x}N_x$の加水分解において，前述したようにCH_4やNH_3以外の生成物の量が比較的少ないからである。したがって次のような反応式が当てはまると考えられる。

$$ThC_{1-x}N_x + 2H_2O = ThO_2 + (1-x)CH_4 + xNH_3 + \frac{x}{2}H_2$$



第２５図　固溶体の組成による加水分解生成物の量の変化

またアミンはC／N≈１のとき最も多く生成した。ただしRNH_2だけは縦軸の右側に示した量で表わされている。一方C_2H_6は$ThC_{0.64}N_{0.36}$のとき最も多かった。しかしその根拠については明らかではない。次に生成したH_2の実測値は△印（実測）で示されている。H_2の量はNH_3と共に単調に増えた。これはH_2の発生を伴う生成物がほとんどNH_3であって，C_2H_6，C_3H_8，RNH_2らが少ないからである。このことはC_2H_6やRNH_2がかなり生成したU(C，N)の場合には認められなかった。ところでU(C，N)のときと同様に考えて発生するH_2の量を生成物の種類と量とから計算することができる。こうして得られたH_2の量を第２５図に△印（計算）で示した。この値と実測との間にいく分差がみられるのは，実際には一部の炭素質な固体が生成す

る際に H_2 が発生しているためと考えられるが，定量的には分らない。

次にTh (C, N) とU (C, N) の加水分解を比較した。まず，反応温度において著しい差が認められた。すなわちTh (C, N) の場合は，上に述べたように，それほど組成によらず，100 °C 前後で反応がおこったが，U (C, N) の場合は，組成によってその温度に大分差がみられた。次にTh (C, N) とU (C, N) のそれぞれの5種類の組成の中で各生成物が最も多く生成した場合の量を拾い，炭素，ちっ素の生成物への分布をしらべたところ次のことが分った（第9表）。

第9表　各生成物の量の比較 (m mol／g)

	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	RNH_2
Th (C, N)	2.81	0.11	0.01	0.04
U (C, N)	2.60	0.50	0.05	0.50

すなわち，Th (C, N) の場合は，U(C, N) の場合に比べC－C，C－N，C-C-C らの結合をもった化合物がかなり少ない。このことはTh (C, N) の格子中の原子間距離がU (C, N) などと比較して大きいためであることも一つの原因になっているのではないかと考えられる。なお，たとえば $ThC_{0.5}N_{0.5}$ において最近接C－N距離は3.709 Åであり，$UC_{0.5}N_{0.5}$ では3.481 Åである。

4－4　総括

本章においては $ThC_{1-x}N_x$ と加熱水蒸気との反応について述べ，$UC_{1-x}N_x$ の場合との比較検討も行なった。

まず生成物の種類は固溶体の組成によらず，H_2，CH_4，C_2H_6，C_3H_8，NH_3 や低級脂肪族のアミン類であり，一方固体は600℃までの加水分解において ThO_2 に変化した。

生成物の量は固溶体の組成によって変化した。すなわち，CH_4 や NH_3 の量はC／(C+N) に対してほぼ直線的に変化し，H_2 の量も NH_3 の量と共に変化した。ところでアミンはC／(C+N) ≈ 1の固溶体において最も多く生成したが，その量は少なく，試料中の炭素とちっ素は80％以上がそれぞれ，CH_4 と NH_3 とに変化した。これはTh (C, N) の加水分解の特徴である。

$ThC_{1-x}N_x$ の反応性は一般にかなり大きいことが分った。さらにU (C, N) の場合と同様に炭素の多い固溶体ほど反応性が大きくなる傾向があった。すなわち，ThC に近いものほど反応温度は低く，また炭素やちっ素の CH_4 や NH_3 へ変化する割合も ThN 側のものよりもいく

分大きかった。

$ThC_{1-x}N_x$ の加水分解では$UC_{1-x}N_x$ の場合と比較してC－C，C－N，C－C－Cなどの結合をもった化合物が全般的に少なかった。その一つの原因として$ThC_{1-x}N_x$格子におけるC－C，C－N原子間距離が大きいことが考えられる。

第５章　ThN, Th_3N_4, Th_2N_2O, Th (C, N) の水による加水分解

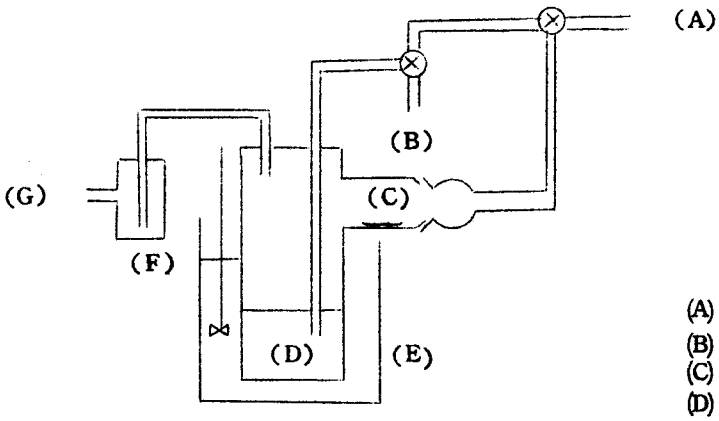
トリウムのちっ化物や炭ちっ化物が一般に反応性に富んでいることが第２章および第３章において明らかになったが，この章においては，トリウムの一連のちっ化物について，主に反応速度論的な点から１００°C 以下の水によるそれらの加水分解の挙動に関して検討した。

５－２　実験装置および方法

装置の図を第２６図に示した。系をあらかじめ，He ガス雰囲気にし，（D）の水を所定温度にした後，一定量の粉末試料（100～200メッシュ）をガラス製のボートに入れ（C），磁石で（D）へ落す。（A）からHe ガスを流し，反応容器内の圧力を高くして一定時間毎に，(D) 中の溶液を（B）から一定量だけとり出す。この溶液については NH_3 の定量を行ない，一方生成ガスは（G）からガスクロマトグラフィへ導いた。なお（F）は（D）から NH_3 が逃げた場合のトラップ（H_2O）である。（E）は恒温槽で，ヒーターと攪拌器とを入れてある。また反応を行なった水の温度は５°C，10 °C，40°C，70 °C であった。

５－１　Th_3N_4 と Th_2N_2O の生成

Th_3N_4 の相はかなり以前に見い出されており[29]，後にその結晶構造は菱面体晶の $A\ell_4C_3$ 型であることが分った。また六方晶の希土類酸化物と同じ結晶構造をもつものとしては，Th_2N_3

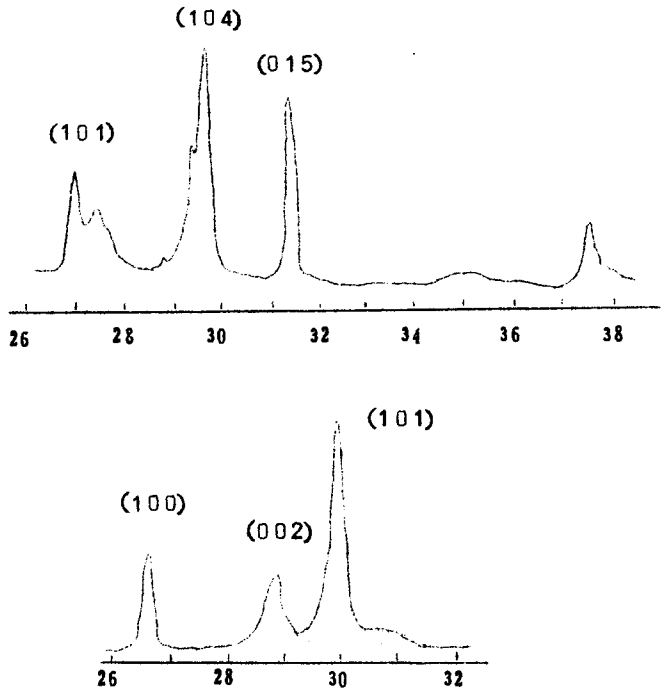


(A)　He ガスの入口
(B)　溶液採取口
(C)　ボートに入れた試料
(D)　反応容器
(E)　恒温槽　(F) トラップ
(G)　ガスクロマトグラフへ連結

第２６図　トリウムちっ化物の水による加水分解の装置

が報告されたが[30]，その後の研究によって，このLa$_2$O$_3$ 型の六方晶のものはTh$_2$N$_2$Oとして記述されるものであると報告されている[31]。またこれらの格子定数はTh$_3$N$_4$ が a_0＝9.398Å，α＝23.78°であり，Th$_2$N$_2$O は a_0＝3.871Å，c_0＝6.187Åである[23]。3－1でBenzの Th－N 系の相平衡に関する研究[21]についてその一部を述べたが，さらにN／Th＞1ではThN と Th$_3$N$_4$ とが共存しN／Th≈1.33になると，Th$_3$N$_4$の一相のみであることが報告されている。また最近，Juza ら[32]は ThN と Th$_3$N$_4$ とからTh$_2$N$_2$(NH) をつくり，これの熱分解でTh$_3$N$_4$ を得てこれをα－Th$_3$N$_4$と名付けた。さらにTh$_3$N$_4$ とThO$_2$ とを加熱して得られたものがβ－Th$_3$N$_4$ であって，これがLa$_2$O$_3$ 型のTh$_2$N$_2$Oに一致するものであることを報告している。また彼らによると，Th$_2$N$_2$Oの格子定数はa＝3.880Å，c_0＝6.180Åである。

本実験で使用したTh$_3$N$_4$ は次のようにしてつくったものである。すなわち，モリブデンボートに入れた粉末のトリウム金属（30頁）を活性化銅（約250°C）を通して精製したN$_2$ ガス中で，約3時間，1200°C で加熱した。反応後の粉末は褐色で，X－線回折でしらべるとTh$_3$N$_4$ による回折線のみでThN，ThO$_2$，Th$_2$N$_2$O らによるものは認められなかった（第27図）。



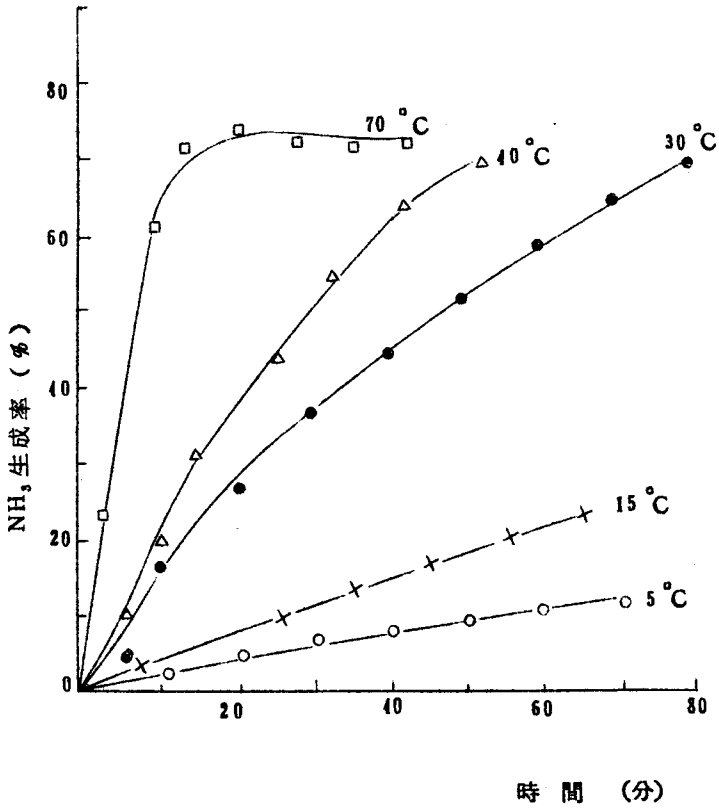
第27図　Th$_3$N$_4$（上）と Th$_2$N$_2$O（下）のX線回折図

またちっ化後の重量変化によれば，N／Thは1.31であった。次にTh_2N_2Oは上述のトリウム金属に化学量論量のThO_2を混ぜて，精製したN_2ガス（約1気圧）中，1300℃で3時間，加熱してつくった。できた粉末は黄褐色で，X－線回折ではTh_3N_4やThO_2らは認められず，一相のTh_2N_2Oであった（第27図）。

5－3　実験結果と考察

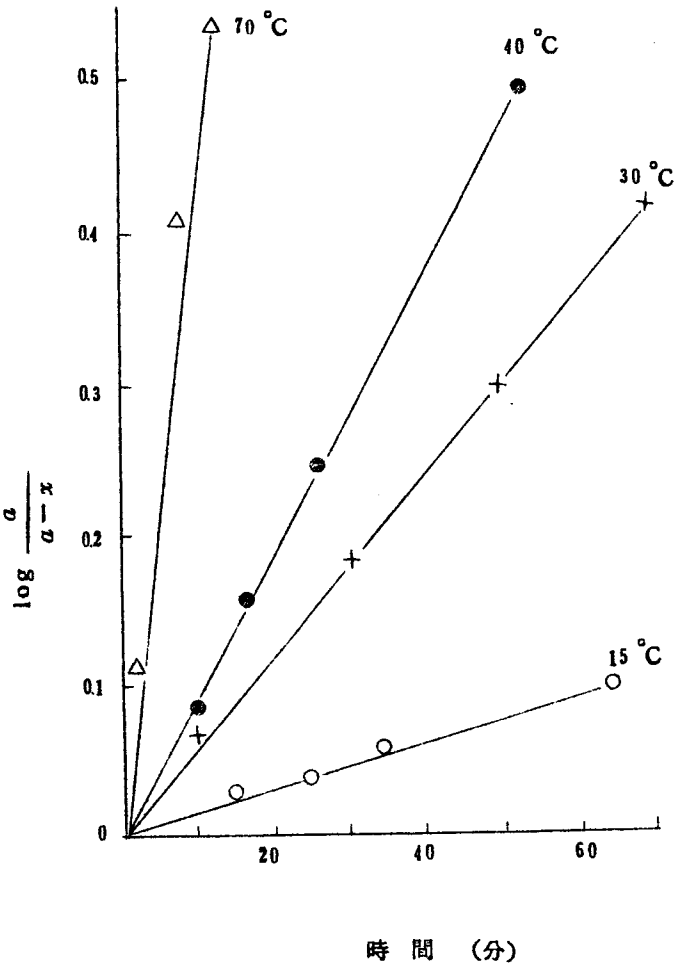
5－3－1　ちっ化トリウム（ThN，Th_3N_4，Th_2N_2O）

まずThNの場合，生成ガスはH_2のみで，溶液中には，NH_3が認められた。NH_3の生成率について，各温度での時間変化を第28図に示した。これから明らかなように，ThNは5℃の水とでもかなり反応し，1時間で約10％のNH_3が生成し，70℃のときは20分以下で

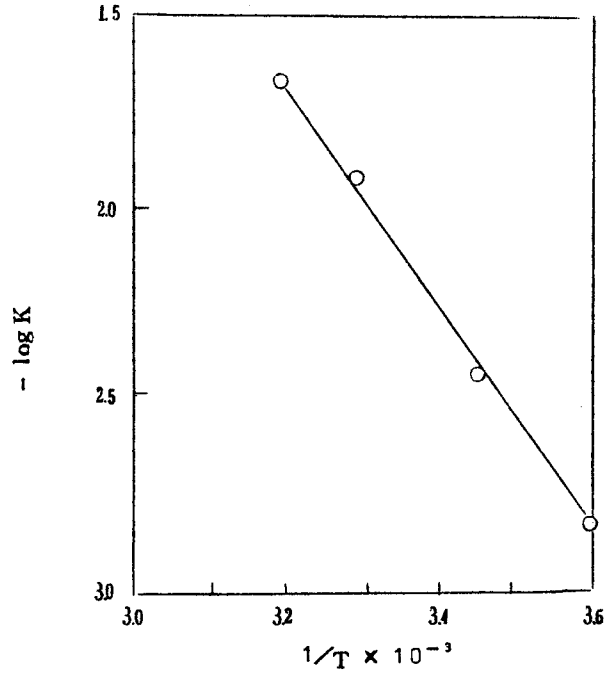


第28図　各温度の水によるThNの加水分解

反応が完了したと考えられる。このThNの各温度での加水分解において，ThNのちっ素がすべてNH_3に変化したとした時の溶液の濃度をaとし，各時間でのNH_3の濃度をxとし，各温度における$\log a/(a-x)$を時間に対してプロットすると，第29図のようになる。70℃の場合を除き，よく直線にのるので，この反応は一次反応に近いと考えられる。これから速度定数を求め第30図のようにアレニウスプロットから活性化エネルギーをもとめると15kcal/molであった。加水分解反応の律速段階がどこにあるかということを決めるのは困難な問題



第29図 ThNの加水分解における各温度での時間対$\log \frac{a}{a-x}$



第３０図　ThNの加水分解におけるアレニウスプロット

であるが，Colby，L.J.は[33] UC と 30～86°C の水との反応の実験を行ない，70°Cでの反応速度が $(H_2O)^{\frac{1}{2}}$ に比例することからUCの加水分解における律速段階はO-H結合が切れる段階にあると推測している。

ThNと水との反応は基本的には次のように書くことができる，

$$ThN + 2H_2O = ThO_2 + NH_3 + \frac{1}{2}H_2$$

加水分解後の粉末を真空乾そうしてから，X－線回折でしらべると，ThO_2 の回折線のところに非常にブロードな回折線が得られた（第３１図）。これは生成物が $ThO_2 \cdot nH_2O$ の水和物の形であるためか，あるいは無定形であるためかどちらか分らない。

第３１図　固体生成物のX－線回折図

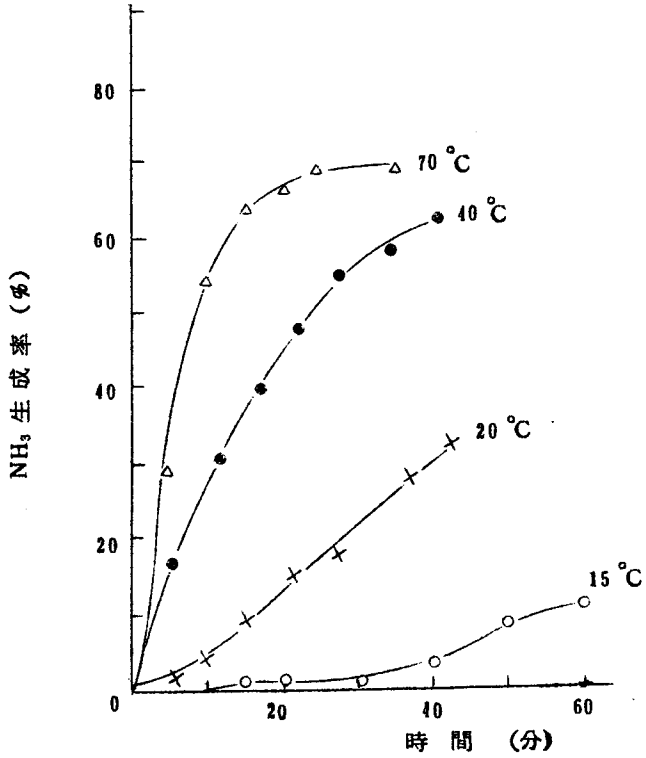
次に Th_3N_4 の場合，生成ガスは何も認められず，溶液中に NH_3 のみが検出された。このことから次のような反応式が考えられる。

$$Th_3N_4 + 6H_2O = 3ThO_2 + 4NH_3$$

各温度での反応の様子は第３２図に示した。この場合は一次反応ではなく，低い温度では初期に反応速度の遅い部分をもったいわゆるＳ字曲線を示した。

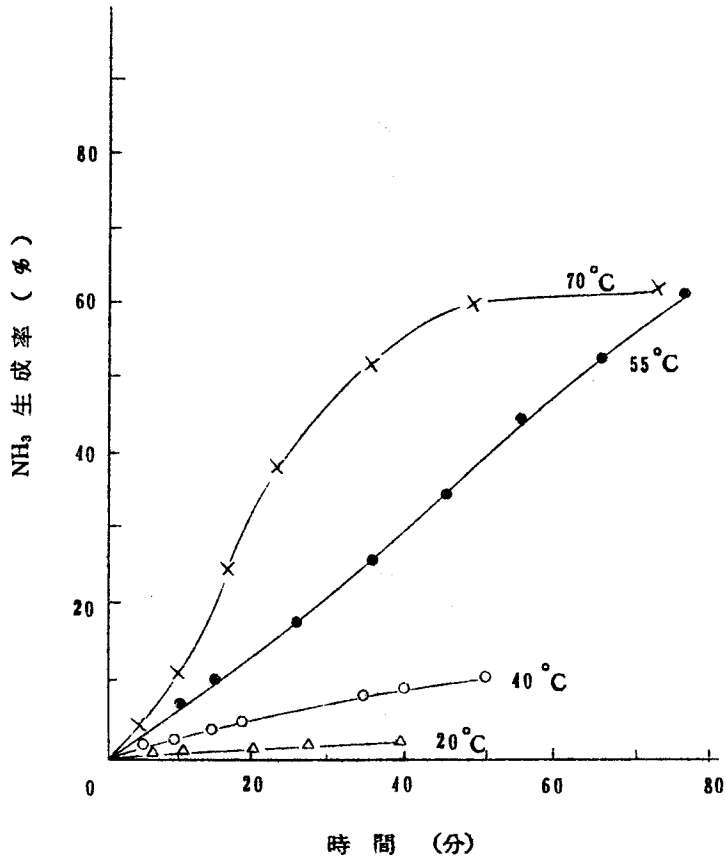
三番目にTh_2N_2Oについては，生成物はTh_3N_4と同じように，NH_3のみでH_2は認められなかった。したがって反応式は次のように書くことができる。

$$Th_2N_2O + 3H_2O = 2ThO_2 + 2NH_3$$



第３２図　各温度の水によるTh_3N_4の加水分解

この反応経過を第３３図に示した。反応の様子はTh_3N_4の低温の場合と似てＳ字曲線であったが，速度的にはThNやTh_3N_4と著しく異なっていた。すなわちTh_2N_2OはThNやTh_3N_4らに比べて反応速度がずっとおそく，たとえば４０°Ｃにおける反応経過を比較すると第３４図の様になる。Th-N系において水との反応性がTh_2N_2Oにおいて最も小さい理由の一つはTh_2N_2Oの分子式からも明らかなように，その格子に酸素原子を含んでいて，その

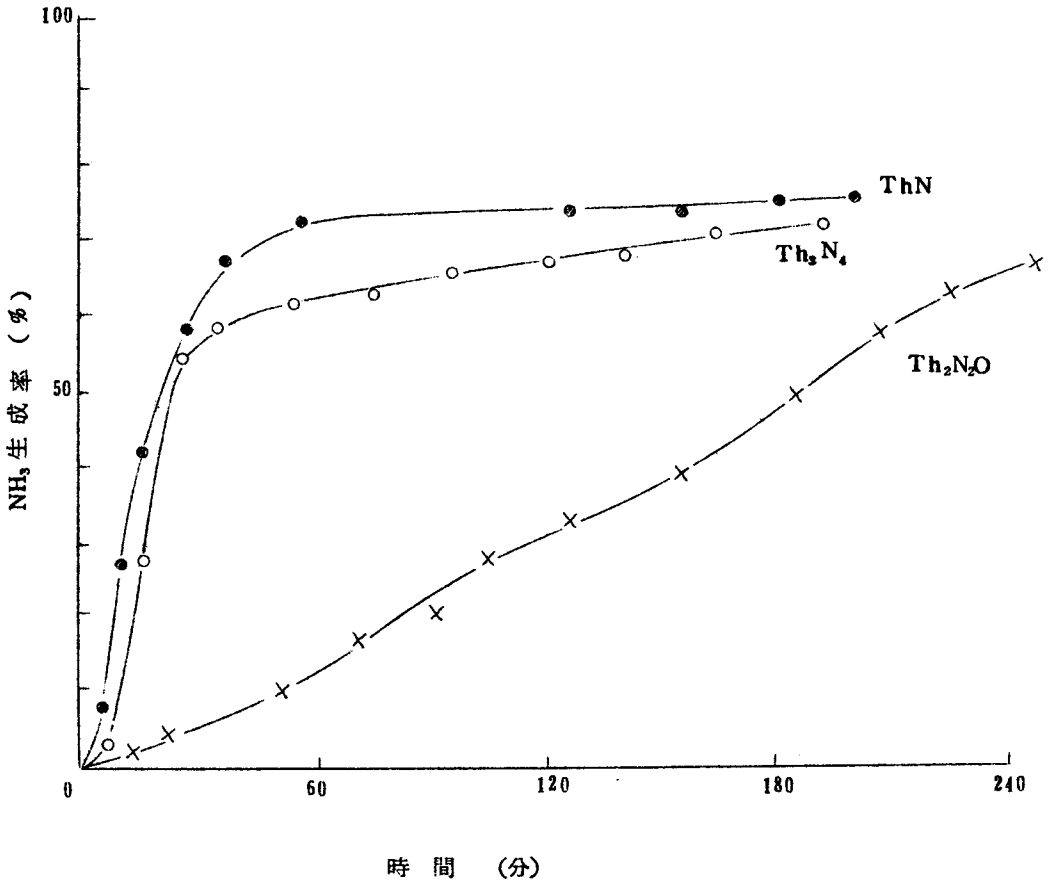


第３３図　各温度の水によるTh_2N_2Oの加水分解

酸素原子によって表面に吸着するH_2Oとの反応がある程度，妨げられるからであろう。

ところでトリウムの高次ちっ化物は以前にはTh_2N_3と考えられていたこともあったが，上の２つの化合物からH_2が発生しなかったことによって，このような加水分解の点からもこれらの化合物の分子式がTh_2N_3ではなくむしろ，Th_3N_4やTh_2N_2Oであることが傍証されうると考えられる。

最後に$ThC_{0.62}N_{0.38}$の水との反応について実験を行なった。加水分解生成物の種類は水の温度には無関係で気体としてH_2，CH_4，C_2H_6が，溶液中にはNH_3が認められた。アミンはほとんど生成しなかった。一般にTh（C，N）は第３章にも述べたように，水との反応性が大きい。たとえば反応速度について検討するために，試料中のちっ素の４０％がNH_3に変化した時点での反応速度をThNと比較した。まず４０°Cの水温との反応では，$ThC_{0.62}N_{0.38}$の

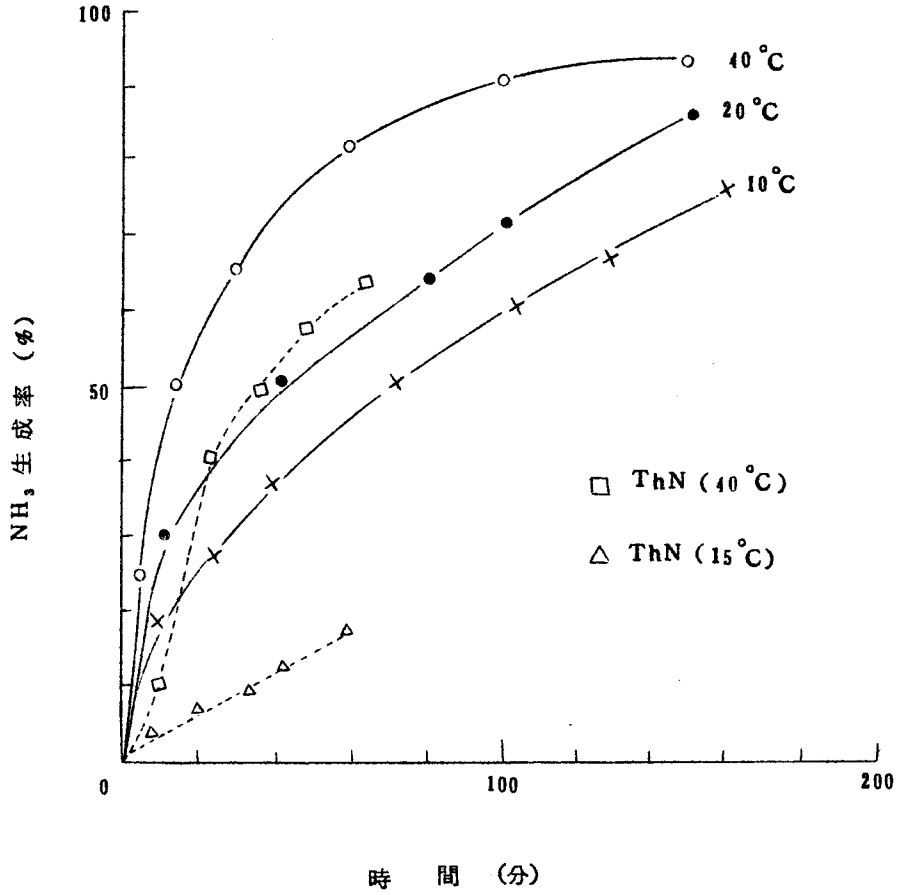


第３４図　４０°Cにおけるトリウムチッ化物の加水分解

場合に4.0%/分であるが，ThNでは2.0%/分であった。また，２０°C の水温の場合も $ThC_{0.62}N_{0.38}$ では，その値は 1.6%/分であるが，ThNでは 1.４８%/分であった（但し３０°C の水温の場合である）。次に１０°C，２０°C，４０°C での実験結果を第３５図に示し，比較のためにThNの 15°C，４０°C の結果も合わせてのせた。この図からもTh (C,N) の水に対する反応性の大きいことが明らかである。

次に加熱水蒸気による加水分解と比較した結果を第１０表に示した。なお水蒸気との反応の場合の試料は $ThC_{0.64}N_{0.36}$ であった。

水と水蒸気の場合で，生成物の種類は変らないが，水の場合には，水蒸気の場合と比較して NH_3 が少なく，またアミンはほとんど生成しなかった。またこのために，H_2 の生成も少なかったものと考えられる。



第35図　$ThC_{0.62}N_{0.38}$ と ThNの加水分解

第10表　加熱水蒸気と40°Cの水による加水分解生成物の量の比較

(m mol/g)

	H_2	CH_4	C_2H_6	NH_3	RNH_2
加熱水蒸気 (室温～600°C)	0.83	2.16	0.11	1.22	0.013
水 (40°C)	0.45	1.67	0.14	0.81	≈0

5－4　総括

ここでは100°C以下のいろいろな温度における水と一連のトリウムのちっ化物との反応について記した。各化合物別に述べると以下のようになる。

ThN　：生成物はH_2とNH_3で，反応後の固体をX線回折によってThO_2であると確認できないほど回折線はブロードであった。5°Cの水ともよく反応し，反応速度はほぼ一次反応であることが分った。

Th_3N_4：気体生成物は何も認められず，溶液中にNH_3のみが認められた。したがって反応式を次のように考えた。

$$Th_3N_4 + 6H_2O = 3ThO_2 + 4NH_3$$

Th_2N_2O：この場合も気体は生成せず，溶液中にNH_3が認められた。したがって反応式を次のように考えた。

$$Th_2N_2O + 3H_2O = 2ThO_2 + 2NH_3$$

Th(C,N)：気体生成物としてはH_2，CH_4，C_2H_6が，溶液中にはNH_3が認められた。アミンはほとんど生成しなかった。

Th(C,N)の反応性が一般に大きいことはThNと比較することによって明らかにされた。

以上の4種類の化合物の反応性を比較すると，下のような順になり，Th_2N_2Oがもっとも水に対する抵抗性が大きいことが分った。

$$Th(C,N) > ThN > Th_3N_4 > Th_2N_2O$$

第6章　γ線照射下での加水分解

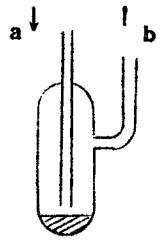
6－1　序節

第2章でも述べたように，ちっ化ウランは沸とう水ともあまり反応せず，また炭化ウランは100℃近い水であればよく反応する。ところで照射によって水が放射線分解し，化学的に活性な遊離基が生ずると，もっと低い温度でも加水分解がおこることが推測される。また固体試料は放射線のため，ある種の欠陥を生じ，これによって加水分解などの反応性を増すことも予想される。しかし不均一系で，しかも放射線の影響も考慮に入れると，その反応過程は非常に複雑になり，解析が困難である。そこで，加水分解と照射とを分けて実験を行なう方法が考えられる。たとえば，一度照射した試料についてその後に加水分解を行ない，固体照射による影響を検討することができる。しかし照射そのものの実験は比較的よくなされているが，その化学反応性への影響についてはあまりしらべられていない。Bradley ら[34]は中性子照射したUCの加水分解を行ない，照射したものは80℃でもよく反応し，またH_2の生成が非照射のものよりも約3倍多かったことを報告している。また最近Findlay ら[35]は（U，Pu）Cを中性子照射した後に水および酸で加水分解を行ない，照射しない試料と比較した。それによると，照射の影響は水による加水分解の場合にその反応性に差を生じ，照射した試料は80℃の水ともほとんど反応しなかった。この結果は先のBradley らの結果とは反対である。またUCにPu が入っていることは反応の速度には影響はしなかったが，H_2の量を少なくした。その原因がUとPuの原子価（U^{4+}，Pu^{3+}）と関連していることが推測されるが，明確ではない。また，burn-upの程度もいろいろと加水分解の挙動に影響するようである。

このように，照射した試料についての加水分解も種々の要因を考慮しなければならない。また，本実験のように照射しながらの加水分解についての解析はさらに複雑さを増すと考えられ，したがってここでは主に定性的な立場からの検討を行なった。

6－2　実験方法

試料は第2章で扱ったものを使用した。照射用の容器は第36図に示したもので約50cc の容積である。(a)から約5cc の脱空気した蒸留水を入れ，凍結させた後，(a)から粉末試料（約4g）を入れて(a)を封じ，(b)から回転ポンプで容器内を真空にし次に氷をとかしてから照射に供した。



第36図　照射用の容器
（カプセル）

照射線源はC_0^{60}（アメリカ1600 C_i，100×186×14㎜，線量率8.7×10^5 r/hr）で96時間，室温で照射した。全線量は8.4×10^7 レントゲンであった。また非照射のものを対照実験として，照射試料と同様の操作でカプセルをつくり，室温で放置した。

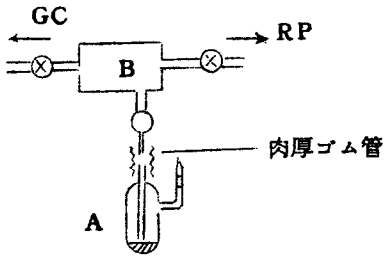
照射後および放置後，容器を第37図のようにガスクロマトグラフへ連結して生成ガスを分析した。また溶液については定性分析を行ない，可視一紫外分光光度計も用いた。一方粉末固体はX－線回折でしらべた。溶液の分析のために使った試薬は次のとおりである。

H_2O_2の検出：フェリシアン化カリと塩化第二鉄を水に溶かす。H_2O_2が存在すると，緑～青を呈する（0.02ppm の H_2O_2の検出可能）。

NH_3の検出：ネスラー氏試薬，NH_3に対して黄～褐色。

N_2H_4の検出：p－ジメチルアミノベンズアルデヒド。

なおUO_2^{++}による吸収は可視一紫外スペクトルにおいて420 mμの近辺に存在するので，これをUO_2^{++}の検出に用いた。



第37図　照射後の生成気体の分析装置
A；反応容器
B；ガス溜め
GC；ガスクロマトグラフィ
RP；回転ポンプ

6－3　結果と考察

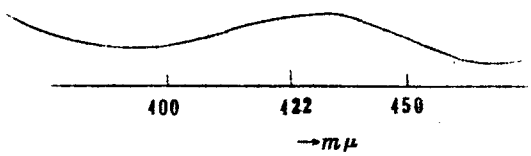
照射に供した試料はUC，UC_2，UN，U_2N_3であった。生成気体の分布を，対照実験による生成量を1として第11表に示した。UNに関しては全線が8.4×10^7 レントゲンで他のものは3.8×10^6 レントゲンであった。

第11表　照射試料からの気体生成物の量と非照射試料からの気体生成物の量との比

	UC	UC_2	UN	U_2N_3
H_2	1.1	1.1	1.75	1.1
CH_4	0.33	1.3	—	—
C_2H_6	0.13	1.1	—	—
CO_2	1.1	1.7	1.4	3.4
C_3H_8	0	—	—	—

これから明らかなように照射後，どの試料も H_2 が増加した。先に紹介したBradley や Findlay らの報告においても，照射後の試料の加水分解では H_2 の生成量がふえるといわれている。一方 CH_4 や C_2H_6 などはUC の場合に照射後減少し，逆に UC_2 では増加した。この原因については不明である。また CO_2 はどの試料の場合も増加した。蒸留水のみや反応容器のみの照射では CO_2 は認められなかったので，試料中の炭素あるいは不純物として含まれている炭素に因るものと考えられる。

次に溶液の分析によって認められた生成物は NH_3，H_2O_2，UO_2^{++} であった。UO_2^{++} についての吸収曲線を第38図に示した。すなわち，422 mμ の付近に UO_2^{++} による吸収がいく分認められた。



第38図　UO_2^{++} の可視－紫外吸収スペクトルグラフ

UNや U_2N_3 では照射の有無によらず，ネスラー氏試薬で黄褐色の沈でんができるほど NH_3 が生成した。また H_2O_2 は照射によってふえることがどの試料の場合にも認められた。一般に H_2O_2 は水から r 線の作用によってできる。すなわち，

$$H_2O \xrightarrow[r\text{-線}]{} H_2 + H_2O_2 + H + OH$$

次にガスクロマトグラフに現われる酸素の量は試料の量と水の量との比率によって，増加す

ることも減少することもあった。

次に粉末固体は照射後も，その格子定数の変化は認められず，UO_2などによる回折線も認められなかった。以上から10^7レントゲン程度の放射線量では加水分解への影響は著しいものではないことが分った。しかしUO_2^{++}(VI)が検出されたことやCO_2が生成したことは水の放射線分解による生成物が試料に対して酸化性に働いたことを意味し，わづかながらも加水分解に対するr線の効果を認めることができた（第7章参照）。ここではr線による照射効果のみをしらべたが前述の文献のように中性子照射ではその効果は大きく，また実用的な点からもその知見は重要になってくる。したがって照射下での加水分解については複雑な点が多いが，核燃料の基礎的な性質の一つとして，核燃料の照射試験と共に今後の研究が望まれる。

6－4　総括

第6章では，UC，UC_2，UN，U_2N_3などの粉末試料と常温の水とをガラス容器の中へ入れて，Co^{60}のr線により照射し，その後これまでに述べたと同様の方法で，溶液，気体，固体とに分けて分析し照射しない場合と比較して加水分解への影響をしらべた。

まず生成気体に関しては上記のどの試料についても非照射の場合よりもH_2およびCO_2の生成量は増加した。しかしC_2H_6やCH_4などについては，UC と UC_2 でその結果は異り，はっきりした照射効果は認められなかった。

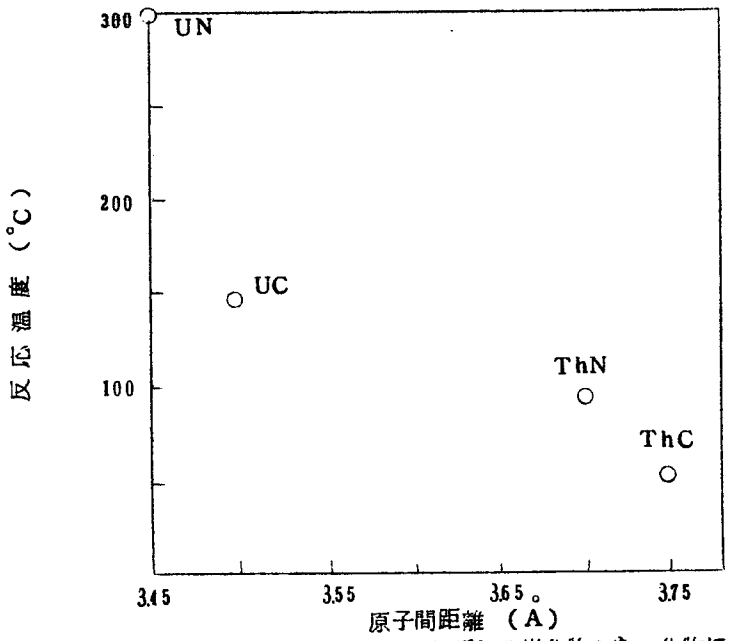
次に溶液の分析により，H_2O_2の量はどの試料においても，非照射の場合よりも増加し，UO_2^{++}については照射による効果がわずかに認められ，NH_3については認められなかった。

一方照射下での加水分解後の固体をX－線回折でしらべたが，格子定数の変化は認められず，またUO_2による回折線も認められなかった。これらのことから，加水分解に対するr線の効果は加水分解を促進するという点ではほとんど認められなかったが，生成物の種類の点ではいく分認めることができた。

第７章　考　察

７－１　反応性

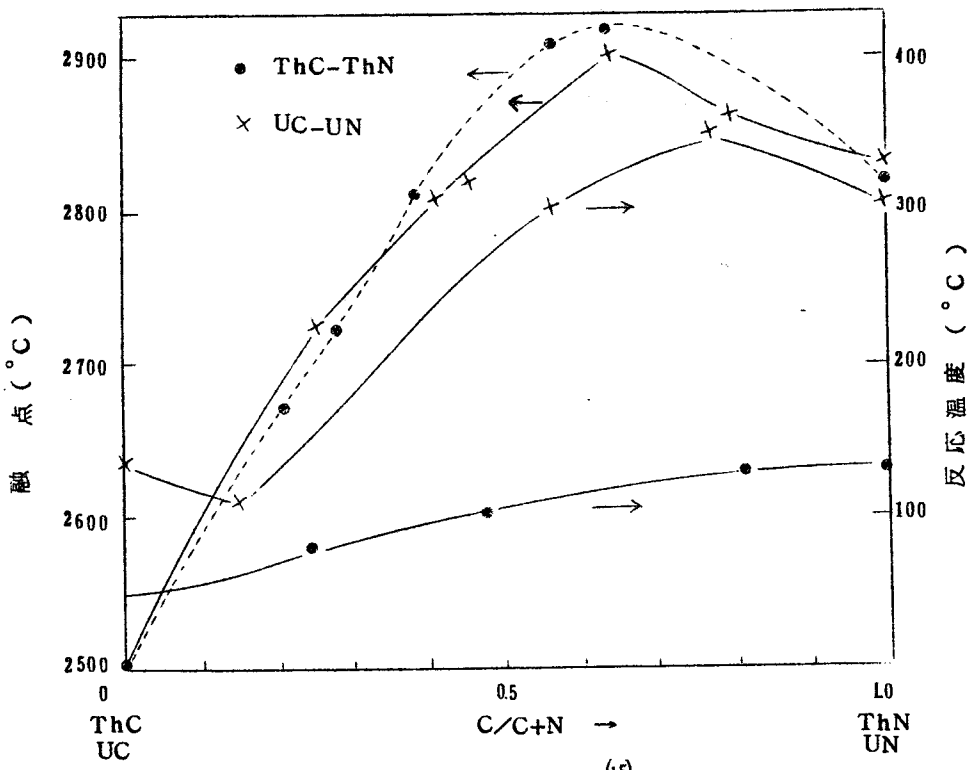
本実験で扱ったウランとトリウムのそれぞれの炭化物やちっ化物などを全体を通して，反応性を検討すると，トリウム化合物の場合はThN→Th（C，N）→ThCの順に，またウランの場合はUN→U（C，N）→UCの順に反応性が大きくなる。この傾向は各組成の固溶体においても成立している。すなわち，$MC_{1-x}N_x$ において x が小さくなるほど，言いかえれば，炭化物に近いほど反応性が大きくなる。ところで反応性の一つの目安と考えられる反応温度を，ここでは次のように定めてみる。すなわち，加水分解において室温から温度を一定速度で上げてゆき，水蒸気との反応によって生じる生成物，たとえばちっ化物ならばNH_3が，また炭化物ならばCH_4がもっとも多く生成する温度を反応温度と名付ける。ただしThCは$ThC_{0.76}N_{0.24}$の場合からの推測である。そこで反応温度と結晶における金属－金属原子間距離との関係をThC，ThN，UC，UNの４つの化合物についてしらべると，第３９図のようになる。これから原子間距離が大きいほど



第３９図　トリウムとウランのそれぞれの炭化物とちっ化物における原子間距離と反応温度

反応温度が低い，すなわち反応性が大きいことが分る。なお粉体の粒度や加熱速度などによってこの値はおそらく変ると考えられるが，本実験においては粒度は１００〜２００メッシュで，また加熱速度は５°C／分で，どの試料の場合もほとんどこれらの差による影響を無視できる。

次にこれらの化合物の反応性を別の観点からしらべる。Benz が行なったU(C，N)とTh(C，N)の融点に関する実験[15]に見られるように，どの組成のものでも，この２種類の固溶体の融点は余り差がない（第４０図）。従って，金属－金属や金属－非金属間の結合力はウランと



第４０図　固溶体の組成による融点の変化[15]と反応温度の変化

トリウムの固溶体では，同じ位であると考えられる。ところが，加水分解ではU（C，N）とTh（C，N）では，その反応温度にかなりの差が現われた。（U（C，N）とTh（C，N）の一部について，第１３表に反応温度をまとめた）

第13表　U(C,N)とTh(C,N)の反応温度

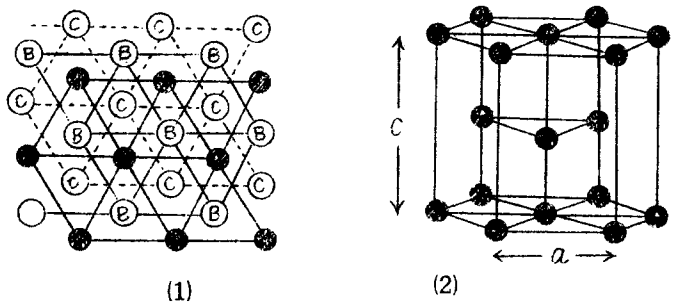
固溶体	反応温度	固溶体	反応温度
$UC_{0.22}N_{0.78}$	300°C	$ThC_{0.19}N_{0.81}$	150°C
$UC_{0.53}N_{0.47}$	300°C	$ThC_{0.53}N_{0.47}$	130°C
$UC_{0.81}N_{0.19}$	100°C	$ThC_{0.76}N_{0.24}$	90°C

すなわち，全般にU(C，N)の反応温度はTh(C，N)のそれよりも高かった。このことは融点のように外部からの他物質による相互作用のない場合とちがって加水分解では，結晶表面に吸着されたH_2Oとの反応が問題になることを意味する。ここで，これらの加水分解の反応性を熱化学的な点から考察してみよう。H_2Oにおける1つ目のOHが切れる結合解離エネルギーは119.9 kcalで，次にOH→O+Hが101.2 kcalである。もし加水分解の初期段階において，H_2O→H+H+Oがおこるとするならば119.9+101.2＝221.1 kcalのエネルギーがその解離に必要である。ところでThCからThO_2への自由エネルギー変化は−273.6 kcalで，UCからUO_2へのエネルギー変化は−235.9 kcalである。したがってトリウムもウランも酸化物になるときのエネルギーはH_2Oの構成元素への解離にほぼ匹適している。しかしエネルギーのバランスを考えると，トリウムの場合は52.9 kcalだけが余り，ウランの場合は14.8 kcalだけ余ることになるが，トリウムの場合に比べて少ない。したがって，トリウムの炭化物の方がウランの炭化物に比べて加水分解されやすいと推測される。ちっ化物においても同様のことが考えられるが，ThNの生成自由エネルギーがまだ測定されていないため，同様の計算はここではできなかった。

7－2　固体生成物と結晶構造

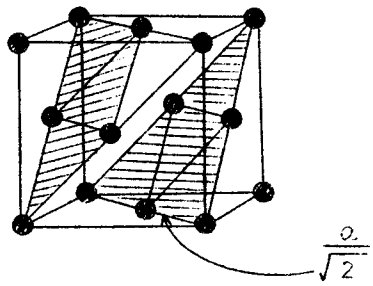
加水分解反応を生成物の点から考察するのも興味がある。以下ではちっ化物に関して，トリウムとウランとを比較しながら検討する。加水分解反応による固体生成物はUNの場合にはU_2N_{3+x}やUO_2(N)であったが，前述したように，ThNでは，このような生成物は認められなかった。このことは，おそらく結晶構造と関連しているものと考えられる。この点をもう少し詳しくしらべるため，まずThNからTh_2N_2Oへの結晶構造の変化について考える。六方晶の（001）面の原子は面心立方晶の（111）面における原子と同じように詰っている。ところで，Th_2N_2Oにおいて，c軸方向の原子の位置はThがA＝0.24とB＝0.76で，NがA＝0.63，またOが

C＝0である。したがって層間きょりは第１４表に示したようになり，Th についてはABAB ABのくり返しである（第４１図）。一方，ThNは岩塩型であるから，Thについては面心立方構造であり，これを（１１１）面からみると，ABCABCABCのくり返しとなる（第４２図)。また，第１４表の第４欄に，ThNの格子定数を六方晶に直した値を示した。これから明らかなように，a軸方向の膨脹，c軸方向のThのわずかな移動があるが，これらを無視しても，A→B，B→Cなどの移動が必要になる。そこでTh 原子を考えてみると，ABCABCからABABAB



第４１図　六方最密構造

(1)　つみ重ね　　(2)　単位胞



第４２図　面心立方構造，最密（１１１）面

第１４表　ThNからTh_2N_2Oへの格子定数からみた変化

	Th_2N_2O (Å)	ThN (Å)	ThN を Th_2N_2Oへ換算した時（Å）	膨脹(a軸) 移動(c軸) (Å)
a	3.88	5.16	3.65	0.23
c	6.18	5.16	2.98	
	3.22 (B→A)			0.14 (B→A)
	2.96 (A→B)			0.02 (A→B)

へと６層のうち，４層まで，その層のすべてのTh 原子が少なくとも2.1Åずつ（$3.65\times\sqrt{3}/2\times2/3$），動かなければならない。以下に示すように$Th_2N_2O$では，c軸の長さは層間隔の２倍であり，$Th_3N_4$（菱面体晶）ではc軸は層間隔の９倍である。さらに$Th_3N_4$のa軸と層間隔は$Th_2N_2O$の構造によく似ている。

第１５表　Th_2N_2OとTh_3N_4の格子定数

	Th_2N_2O	Th_3N_4
a_0	3.88Å	3.87
c_0	6.18	27.39
	$=2\times3.09$	$=9\times3.04$

したがって，Th原子の最少限のc軸方向の移動，a軸方向の格子の膨脹は同じ位と考えられる。

一方U_2N_3は Mn_2O_3 型で，Uの位置は面心立方晶における位置とほとんど変らない。U_2N_3の格子を考えてみると，u＝0.03とすると，一部のUは0.32Å（10.7×0.03）だけ動けばよい。

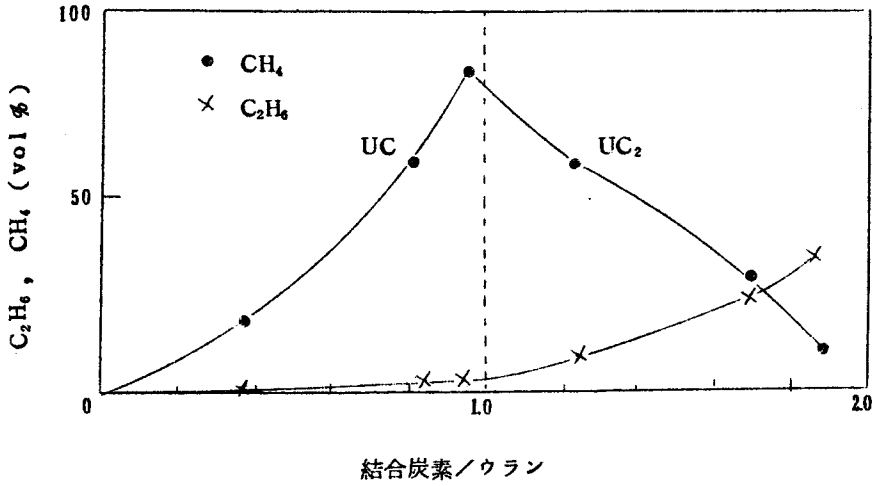
７－３　気体生成物と結晶構造

加水分解生成物において，結晶中の結合状態があらわれている化合物として，まずUC_2が挙げられる。すなわちUC_2は体心立方の構造をもち，その中で炭素はC－C対をなしており，この結合距離が1.34Åで，アルケン（C＝C）のそれに近い値である。したがって，加水分解生成物も第１６表に示したようにアルケンがUCの場合よりもかなり多い[19]。

第１６表　UCとUC$_2$の加水分解生成物における炭素の分布

	UC	UC$_2$
アルカン（C_nH_{2n+2}）	85.5 %	64.6 %
アルケン（C_nH_{2n}）	5.0	16.8

さらに結合距離の考えでいくと，U_2C_3 におけるC－C結合距離が1.30Åで上述したUC$_2$の場合によく似ている。したがって加水分解の生成物も類似していると考えられるが，実際にはその通りであることが報告されている[41]。またFerrisらのデータ[42]から結合炭素に対してC_2H_6と CH_4 とのvol %をプロットすると第43図のようになる。この図から明らかなように，結合



第４３図　加水分解生成ガスの相による変化[42]

炭素とウランの比が１をこえるとCH_4が減少し，C_2H_6がふえる。これは格子に入る炭素がC－C対をつくっていくためと考えられる。しかしUC$_2$や U_2C_3 からもCH_4が生成されることについては少し問題がある。これについては加水分解中にC＝Cの分解はおそらくあり得ないから，CH_4の生成は格子中にいく分UCが不純物として存在しているためであろうとの考えもある。しかし実際に生成するCH_4の量は不純物として存在するUCから生成するものよりもずっと多いから，この説もそのままとるわけにはいかない。したがって炭化物中の炭素が結合したものか自由

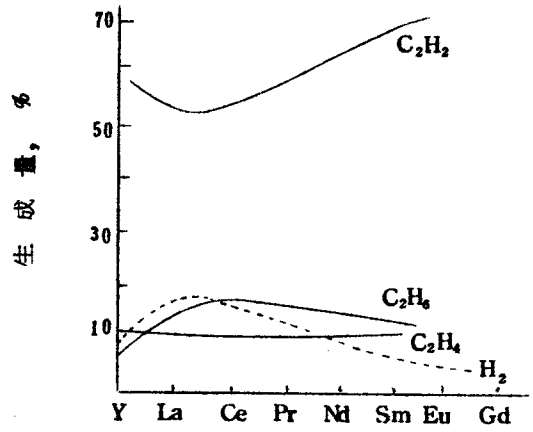
なものかということも新らたな疑問として生じてくる。

炭化物については，ウランやトリウム以外の他の金属の化合物もよく研究されている。たとえば，アルカリ，アルカリ土類の炭化物の加水分解に関してはSchmahl[13]がすでに報告し，それによると，(Ca,Sr,Ba,Mg,Be)C_2，(Li,Na,K,Rb,Cs)$_2C_2$，二炭化ランタニドなどからはC_2H_2が生成する。これらはいわゆるCaC_2型の結晶構造をもち，したがって格子中にC－C結合をもっている。ところがThC_2の場合はc軸方向にC－Cグループをもっていないし，またC－C距離も一定ではなく，1.45～1.59Åの幅があり，エチレン型，エタン型，アセチレン型などと称されるC_2グループをもっている。さらにSchmahlによると，Be_2CからはCH_4，Mg_2C_3からは$CH_3-C\equiv CH$が生成する。この後者の場合は，格子中にC－C－C結合が存在することによるものであるとされている。またSchmidt[14]はFeやNiなどの炭化物の加水分解についても言及し，炭化鉄の場合，Feイオンによって，生成物である炭化水素の分解や水素化が進められ，反応が複雑になるが，主な生成物はCH_4で，C_2H_2は生成しないと述べている。これはFeやNiの炭化物の結晶構造において，炭素はたがいに離れて存在し，C–C結合をなしていないことによるものである。

次に希土類の二炭化物の加水分解については今までにも多くの研究がなされてきている[25][13][15]～[18]。たとえば，KOCOLAπOBAら[15]によると，これらの化合物がC_2H_2を生成するのはMeC_2（Meは希土類金属）において，MeとCとの結合がCとCとの結合よりもずっと弱く，したがって加水分解に際してMe－Cの結合が切れることによるものとしている。さらに，これらの結合の強さを希土類元素の電子構造に関連づけ，5dと4fとのエネルギーレベルが近いから，電子のf－d移動が可能で，それがMe－C結合の強さに関与していると述べているが，明確な根拠にもとづいているものではない。

さらにMAKAPEHKOら[16]は次のような見解を述べている。希土類金属の炭化物のC－C結合の長さは二重結合と三重結合との中間的な距離であって，二炭化物の単位胞は2つのMeC_2分子から成っている。その際，2つの金属原子において，その6つの価電子が$(C\equiv C)^{2-}$と$(C=C)^{4-}$との共鳴状態にある。このようなモデルは炭化物の加水分解の性質を確かに説明できる。すなわち，希土類の二炭化物では，加水分解生成物は60％近くがC_2H_2で約10％がC_2H_4，約15％がC_2H_6などである。しかしながら，電気的性質は上のモデルでは説明できないと彼は述べている。また二炭化ランタニドからの加水分解生成物の量の原子番号に対する特徴的な変化は見られなかった。すなわち周期律表における横の関係は明らかではない。たとえばKOCOLAπOBAらの結果を第44図に示した。

第４４図　二炭化希土類の加水分解による気体生成物の量の各元素による変化



このように炭化物の構造とその加水分解による気体生成物との関係についてはいろいろの意見があるが，主としてＣ－Ｃ間の原子間距離を中心として議論が行なわれている。ここでは少しちがった見方でこの問題を考えてみよう。

一般に高い電荷をもった陽イオンは加水分解をおこす傾向をもっている[37]。たとえば，

$$Pu^{4+} + H_2O \rightleftarrows Pu(OH)^{3+} + H^+$$

$$UF_6 + 2H_2O \rightleftarrows UO_2^{++} + 2F^- + 4HF$$

すなわち陽イオンの電荷の増加およびイオンの大きさの減少によって，H_2O分子からプロトンを追い出す傾向は大きくなる。したがって同じ荷電数でも，イオンの大きさが減少するほど，酸化作用が強い。たとえば，次のようになる。

$$U^{3+} < Np^{3+} < Pu^{3+} \quad \text{（イオン半径が小さい）}$$

このことは４価のイオンについても成り立ち，次のとおりである。

$$Th^{4+} < U^{4+} < Np^{4+} < Pu^{4+} < Ce^{4+} < Hf^{4+} < Zr^{4+}$$

ちなみに，トリウムの酸性および塩基性溶液中の酸化一還元電位は次のとおりである[38]。

$$Th \rightleftarrows Th^{4+} + 4e^- \quad , \quad E_0 = 1.90 \text{ボルト}$$

$$Th + 4OH^- \rightleftarrows Th(OH)_4 + 4e^- \quad , \quad E_0 = 2.48 \text{ボルト}$$

またウランの場合は次のとおりである。

$$U \rightleftarrows U^{3+} + 3e^- \quad , \quad E_0 = 1.80 \text{ボルト}$$

$$U^{3+} \rightleftharpoons U^{4+} + e^- \quad , \quad E_0 = 0.61 \text{ボルト}$$

$$U^{4+} + 2H_2O \rightleftharpoons UO_2^{++} + 4H^+ + 2e^- \quad , \quad E_0 = -0.334 \text{ボルト}$$

また一つの金属Mでいろいろな酸化状態をもっているものにおいては，酸化力の強さは一般に次の順序になる。

$$MO_2^+ < M^{3+} < MO_2^{++} < M^{4+}$$

したがって定性的にはM^{3+}はM^{4+}に比べて酸化されやすいといえる。しかし相手を加水分解する強さは溶媒の酸化力の強さにも依存している。ここで，UCの加水分解と酸化－還元電位との関係についてしらべたMukaibo らの研究[39]は興味がある。すなわち，$Ni^{2+} + 2e^- \rightarrow Ni$ の酸化－還元電位は－0.26ボルトであり，このNi^{2+}溶液中でのUCの加水分解ではウランはU^{4+}になっている。一方Cu^{2+}やAg^+の酸化－還元電位はそれぞれ，＋0.312と＋0.711であり，その溶液中で加水分解されたUCはU^{6+}まで酸化される。そこで，加水分解生成物に注目してみると，後者の系ではNi^{2+}中での加水分解に比べて，炭化水素の生成が著しく少なく，Cは主としてCO_2に変化している。このことは第6章で述べたγ線照射下における加水分解の傾向と一致している。すなわち，照射下においては加水分解によって，特にUO_2^{++}とCO_2の生成が認められたが，これは水の放射線分解が酸化－還元電位の高い金属イオンを含む液とよく似た結果を持つことを意味している。また彼らのデータから，酸化力の比較的小さいNi^{2+}（－0.266ボルト）とFe^{2+}（－0.455ボルト）の場合について，$CH_4/C_2 \sim C_5$を求めると，それぞれ30.6と60.5で，高次炭化水素がかなり還元されたのではないかと考えられる。したがってウランはU^{4+}からU^{6+}へといく分変化しているであろう。ところが酸化力の比較的強いCu^{2+}（＋0.312V）やSn^{2+}（－0.208V）などの場合について$CH_4/C_2 \sim C_5$を求めると，それぞれ9.5と11.5で前者のグループに比較してそれほど高次炭化水素の還元は進んでいないと考えられる。次にこれと関連して，溶媒を変えた場合について検討してみた。

UCを酸化作用の強い硝酸に溶かすと，生成ガスはほとんどC_2H_2やC_2H_4でCH_4やC_2H_6は少ない[40]。これはおそらく，ウランの原子価の変化の点から説明されるであろう。すなわち，ウランは低い原子価から高い原子価状態へ硝酸によって酸化される。したがって加水分解のはじめに，不飽和炭化水素であるC_2H_2が生成されると，それ以上還元されない。ところが，酸化性でない溶媒にUCを溶かすと，ウランが安定な高い原子価へ変化するためにはC_2H_2が還元されることが必要である。したがってこの場合には，C_2H_2よりむしろCH_4やC_2H_6が生じると考えられる。

7－4　総括

第7章では，本実験に用いたウランやトリウムの化合物を中心としてこれらの化合物の加水分解反応性，固体生成物と結晶構造との関係，さらに気体生成物と結晶構造との関係について考察した。

加水分解において，その反応性は反応温度や生成率からThC＞ThN＞UC＞UNの順に小さいことが明らかになった。この結果については，これらの結晶格子中における原子間距離が考察の一つの焦点になった。すなわち，上の順で右側ほど金属－金属などの原子間距離は小さい。また特に炭化物については，トリウム炭化物の方がウラン炭化物よりも反応性が大きいという結果が自由エネルギーに関する考察からも説明された。

次に加水分解によって生成した固体生成物はウランとトリウムの化合物では異なっていることが明らかにされた。すなわち，UNからはU_2N_{3+x}のような高次チッ化物が生成したが，ThNからはその高次ちっ化物の一つであるTh_3N_4は生成しなかった。この結果はこれらのちっ化物の結晶構造とおそらく関連しているものと考えられた。

最後に生成物のうち，気体と結晶構造との関連性が述べられた。すなわち酸化還元電位に関する他のデータからウラン化合物の加水分解反応を考察し，放射線下における加水分解においてCO_2が生成した事実が水の放射線分解生成物によるものであることを明らかにした。

第8章　総　括

本研究は核燃料として使用され，また今後，使用され得る可能性をもつウランやトリウムのちっ化物および炭ちっ化物の化学的性質を知る目的で行なわれた。すなわち，水や水蒸気との反応によって生じる生成物を定性，定量分析することによって，これら化合物燃料の性質の一面を知ることができた。

まず第1章ではウランちっ化物の加水分解について述べたが，UNやU_2N_3 の加水分解では，単純にUO_2 になってしまうのではなく，反応の途中において，高次ちっ化物U_2N_{3+x} や含ちっ素酸化物UO_2（N）などが生成したことが第1の特徴である。またN_2ガス中での加水分解は興味があり，この反応によって，NH_3の量がHeガスがキャリヤーの場合の加水分解よりも増加した。これに伴ない固体中へのちっ素のとり込みが少なかったことがX－線回折による格子定数の変化や固体生成物の熱分解の結果から分った。ところが第3章で述べたように，ThNの加水分解ではTh_3N_4（菱面体晶）やTh_2N_2O（六方晶）などの化合物は生成されなかったし，またN_2ガス中での加水分解においてもNH_3の増加は認められなかった。高次ちっ化物などが生成しなかったことは加水分解後の固体の熱分解によってほとんどN_2が発生しなかったことやX－線回折によって Th_3N_4 などによる回折線が認められなかったことなどから確認された。また反応性はThNの方がUNに比べて著しく大きいことが分った。

次に第2章では，UNとUCとの固溶体であるU（C，N）についての実験に関して述べ，加水分解生成物としてアミンすなわち，C－NやC－C－Nなどの結合をもった化合物が認められたことを明らかにした。これは固溶体の加水分解における特徴である。つまりUNとUCとを単に混合した粉体の加水分解からはアミンは生成されなかった。一方Th（C，N）の加水分解の際には，アミンの生成量が著しく少なかったが，これはTh（C，N）におけるC－Nの原子間距離がU（C，N）のそれよりも大きいことが関係しているのではないかと考えられる。なお，アミンはU（C，N），Th（C，N）のどちらの場合もC／N≈1：1の固溶体から最も多く生成された。

またH_2の生成量に注目すると，固溶体の加水分解における第2の特徴が分る。すなわち，U（C，N）の場合，H_2 の量の固溶体の組成による変化はC/N≈1：1でピークを示したが，Th（C，N）では$ThC_{1-x}N_x$におけるxと共に増加した。この事実はU（C，N）の場合はNH_3の他にC_2H_6 や RNH_2 などの生成量が多かったので，H_2 の量もこれらの量に応じて変

化したことによる。ところが，Th（C，N）の場合はNH_3，CH_4以外の生成物はきわめて少なく，H_2の量はほとんどNH_3の量と共に単調に変化した。またU（C，N）の加水分解ではUCの場合よりもC_2H_6が多く生成したことも特徴の一つであった。

次に反応性はU（C，N）もTh（C，N）もUC，ThCに近い組成をもつものが大きいことが分った。また炭化物やちっ化物においては，トリウム化合物の方がウラン化合物よりも反応性は大きかった。以上の点から同じ岩塩型の結晶構造でも，加水分解における挙動はトリウムの化合物とウランの化合物とではかなり異なっていることが分った。

次に同じトリウム化合物の中でも，どの程度，反応性が異なるかを検討することは興味がある。第5章では，ThN，Th_3N_4，Th_2N_2O，Th（C，N）らと100°C以下の水との反応を行ない，NH_3の量を追跡して速度論的な点から，反応性をしらべた。この結果，ThNと水との反応はほぼ一次反応であり，5°Cの水とでも充分に反応することが分った。またTh_3N_4やTh_2N_2Oは低い温度のときには，S字曲線の傾向が見られた。反応性の大きさは次のとおりである。

$$Th(C, N) > ThN > Th_3N_4 > Th_2N_2O$$

すなわち，Th-N系ではTh_2N_2Oが最も水に対する抵抗性が大きいことが分った。

次に生成物の点からみると，ThNやTh（C，N）では生成気体として前者からはH_2のみ，後者からはH_2，CH_4，C_2H_6などが認められた。このことから次のような反応がおこっていると考えた。

$$ThN + 2H_2O = ThO_2 + NH_3 + \frac{1}{2}H_2$$

$$Th_3N_4 + 6H_2O = 3ThO_2 + 4NH_3$$

$$Th_2N_2O + 3H_2O = 2ThO_2 + 2NH_3$$

第6章においては，UC，UC_2，UN，U_2N_3らのγ線照射下における水との反応をしらべた。その結果，H_2O_2，UO_2^{++}，H_2らは炭化物においてもちっ化物においても認められた。またX-線回折による分析では，試料の格子定数は変化していなかった。結局10^7レントゲン程度のエネルギーでは，加水分解への影響は著しいものではなかった。適当な核燃料を見い出すためには，もちろんこのような反応性をしらべるだけでは不十分であるが，重要な要素の一つでもある。実用性の点から考えると，加水分解とくに加熱水蒸気による腐食の問題を拡大して，気体との化学反応という観点で，N_2，O_2，CO，CO_2ガスなどとの反応性について研究することも今後，必要と思われる。

第7章では，加水分解をまず，反応性の点から検討した。ウラン，トリウムの炭化物およびち

っ化物において，ちっ化物の方が反応性が小さいことが分った。このことは炭ちっ化物においても成り立っていて，ちっ素の多い固溶体ほど反応性が小さかった。また，この事実を炭化物の場合について熱化学的な点からも推測した。

次に加水分解による固体生成物と結晶構造の点からも考察を行った。すなわち，UNの加水分解生成物としてU_2N_{3+x}のような高次チッ化物が生成されたが，ThNから，たとえばTh_3N_4などは生成されなかったことを結晶構造の変化のしやすさに注目して検討した。

また，加水分解による気体生成物と結晶構造の点から考察を行い，UCやUC_2あるいは希土類の炭化物の加水分解について，これらの原子間きょりと生成物との関連性を述べた。また，金属の原子価状態から，それと気体生成物といく分，関連性があることがわかった。

本実験において行なわれたような反応においてはその解析に際して困難が多かった。すなわち，反応というものがマクロな面と共に，ミクロな面も含んでおり加水分解の結果知る事実はすでにマクロなものである。したがってそれから，どの程度細かい点まで言い得るかがむずかしい。すなわち，普通の分子やイオン結晶のように加水分解などの反応も微視的には主に価電子の振舞いとして考えられるが，ここで扱ったような金属化合物になると，それのバンド構造（とくに表面における）についての知見も反応をさらによく理解するために必要であると考えられる。

ここで扱った化合物の加水分解は，また別の面から興味があると思われる。つまり無機物であるウランやトリウムの炭素，ちっ素などの化合物と水との反応から，メタン，アミン，などの有機物あるいはアンモニアなどが生成することである。これらの有機物は地球誕生の頃の初期的な物質であったことが推測されているが，これら，シアンやメタンなどを水蒸気中，紫外線下で反応させ，これから簡単なアミノ酸を実験室的につくることができる。したがって，こうした，さらに高度な有機物が自然界で全くの無機物から生成する可能性が推測されるが，これには，ウランやトリウムが放射性物質であることが関係しているかも知れない。アクチニドの化学にはまだ，深遠なものがあり，今後こうした方面からの研究も期待される。

最後に，本研究を行う上において，懇切かつ有益な御指導を賜わりました井本正介教授に心から感謝の意を表します。

また，本論文に対し，有益な御教示を載きました佐野教授，品川教授，堤教授に深く謝意を表します。

さらに，本研究を行うにあたり，いろいろと御援助を載きました井本研究室の諸兄に感謝します。

発表論文

1. Hydrolysis of Uranium Nitrides
   S. Sugihara, S. Imoto.
   J. Nucl. Sci. Techn., 6, 237 (1969)

2. Hydrolysis of Uranium Carbonitrides
   S. Sugihara, S. Imoto.
   J. Nucl. Sci. Techn., 7, 67 (1970)

3. Hydrolysis of Thorium Nitrides and Carbonitrides
   S. Sugihara, S. Imoto.
   J. Nucl. Sci. Techn.
   (投稿準備中)

学会講演

1. 杉原，井本：日本原子力学会　年会　(1966年春)
   ちっ化ウランの加水分解（I）
2. 杉原，井本：日本原子力学会　核燃料材料分科会（1966秋)
   ちっ化ウランの加水分解（II）
3. 杉原，井本：日本原子力学会　年会　(1967年春)
   UC－UN固溶体の加水分解（I）
4. 杉原，井本：日本原子力学会　年会　(1968年春)
   UC－NU固溶体の加水分解（II）
5. 杉原，井本：日本原子力学会　年会　(1969年春)
   ちっ化トリウムの加水分解
6. 杉原，井本：日本原子力学会　核燃料材料分科会（1969年秋)
   炭ちっ化トリウムの加水分解（I）
7. 杉原，井本：日本原子力学会　年会　(1970年春)
   炭ちっ化トリウムの加水分解（II）

参考文献

(1) BMI-1272 (1958).

(2) Imoto, S., Stöcker, H.J. : "Thermodynamics" IAEA, Vienna, 553 (1966).

(3) Baudin, G., Besson, J., et.al. : Comptes Rendus, **254**, 4179 (1962)

(4) Bradley, M.J., Ferris, L.M. : Inorg. Chem., **1**, 683(1962).

(5) Benz, R., Bowman, M.G. : J. Am. Chem. Soc., **88**, 264 (1966).

(6) Price, C. E., Warren, I.E. : Inorg. Chem., **4**, 115 (1965).

(7) Berthold, H.J., Deliehausen, C. : Angew. Chem., **78**, 750 (1966).

(8) Lapat, P.E., Holden, R.B. : "Compounds of Interest in Nuclear Reactor Technology", AIME, 225 (1964).

(9) Counsell, J.F., Dell, R.M., Martin, J.F. : Trans Faraday Soc., **62**, 1736 (1966).

(10) Jeffery, P.G., Kipping, P.J. : "Gas Analysis by Gas chromatograpy", Pergamon Press (1964).

(11) Dell, R.M., Wheeler, V.J. Bridger, N.J. : Trans Faraday Soc., **63**, 1286 (1967).

(12) Baker, M.M., Less, L.N., Orman, S. : Trans Faraday Soc., **62**, 2513 (1966).

(13) Thermodynamics of Nuclear Materials, IAEA Vienna, pp. 286～330 (1968).

(14) Ondracek, G., Petzow, G. : J Nucl. Mat., **25**, 132 (1968).

(15) Benz, R. : J Nucl. Mat., **31**, 93 (1969).

(16) 実験化学講座 23, 生物化学 I pp. 232 (1964).

(17) 森五彦, 小林茂三郎 : "沪紙電気泳動の実際" 南江堂 (1961).

(18) Besson, J., Blum, P., et al. : HL63/5209 Symp. on Carbides in Nucl. Energy.

(19) Kempter, C.P. : J. Less Common Metals **4**, 419 (1962).

(20) Gerds, A.F., Mallett, M.W. : J. Electrochem. Soc., **101**, 175 (1954).

(21) Benz, R., Hoffman, C.G., Rupert, G.N. : J. Am. Chem. Soc., **89**, 191 (1967).

(22) Auskern, A.B., Aronson, S. : J. Phys. Chem. Solids **28**, 1089 (1967).

(23) Benz, R., Zachariasen, W.H. : Acta Cryst. **21**, 838 (1966).

(24) Kempter, C.P. : J. Less Common Metals **4**, 244 (1962).

(25) 菅野出, 可知祐次 : 日本化学会誌 **83**, 565 (1962).

(26) "Progress in Nuclear Energy, SeriesV Metallurgy and Fuels vol. 1" pp.241 London Pergamon Press (1956).

(27) Brown, F., Ockenden, H.M., Welch, G.A. : J. Chem. Soc., 4196 (1955).

(28) Allubut, M., Dell, R.M. : J. Nucl. Mat., **24**, 1 (1967).

(29) Matignor, C., Delepine, M. : Ann. Chim. Phys., **10**, 130 (1907).

(30) Zachariasen, W.H. : Acta Cryst. **2**, 388 (1949).

(31) Benz, R. : J. Am. Chem. Soc., **89**, 197 (1967).

(32) Von R. Juza, Gerke, H. : Ztschr. für anorg. und allgem. chem. **363**, 245 (1968).

(33) Colby, L.J. : J. Less Common Metals **10**, 425 (1966).

(34) Bradley, M.J., Goode. J.H., Ferris, L.M., et al. : Inorg. Chem., **3**, 454 (1964).

(35) Findlay, J.R., Moreton-Smith, M.J., Moss, R. : J. Inorg. Nucle. Chem., **31**, 3437 (1969).

(36) Hochanadel, C.J. : P/739 7, 521 (1955).

(37) "Nuclear Chemical Engineering", Mcgrow-Hill pp.282 (1957).

(38) Catz, J.J., Seaborg, G.T. : "The Chemistry of the Actinide Elements" (in Japanese) pp.55 (1957).

(39) Hori, Y., Mukaibo, T. : Bulletin of Chemical Soc. of Japan **41**, 1983 (1968).

(40) 西山厚他 : 第二回核燃料分科会予稿集 pp. 19 (1962).

(41) Bradley, M. J., Ferris, L.M. : Inorg. Chem., **3**, 730 (1964).

(42) ibid., **3**, 189 (1964).

(43) Schmahl, von N.G. : Ztschr. Elektrochem., Bd 40, Nr.2, 68 (1934).

(44) Schmidt, von J. : Ztshr. Elektrochem., Bd 40, Nr.4, 170 (1934).

(45) KOCOLAπOBA, T. Я. et al. : ЖyPHAπ HEOPГAHN ECKOŇ XNMNN **10**, 2453 (1965).

(46) MAKAPEHKO, Г. H. et al. : HEOPГAHNЧECKNE MATEPNAπ bl **1**, 1787 (1965).

(47) Deminies, M.A. : Bull. Soc. Chim. France, **15**, 372 (1914).

(48) Anderson, J.S., Clark, N.J., et al. : J. Inorg. Nucl. Chem., **30**, 105 (1968).