

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	

# Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University





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

Hard Break

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

緒 言
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 武料
1-2 実験装置
1-3 生成ガスの分析 4
1-4 実験方法
1-4-1 水蒸気による加水分解 6
1-4-2 熱分解
1-4-3 N, 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
1 – 5 – 3 N <sub>2</sub> ガス中での加水分解とその後の熱分解
1-5-4 U <sub>2</sub> N <sub>3</sub> の加水分解 12
1~6 総括 15
第2章 炭ちっ化クランの水蒸気による加水分解
2 – 1 UC <sub>1-s</sub> N <sub>s</sub> の生成
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
2-2-2 通電ペーパークロマトグラフィ法
2 – 3 実験方法 20
2 – 4 – 実験結果と考察
2 – 4 – 1 UC <sub>1-s</sub> N <sub>s</sub> の加水分解 20 20
2 - 4 - 2 (UC + UN)混合物の加水分解
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

目 次

5 - 1	ThNの生成	29
5 - 2	実験方法	31
3 - 3	実験結果と考察	31
3 - 3	5-1 ThNの加水分解	31
3-3	5-2 N <sub>2</sub> ガス中での加水分解 ····································	32
3 – 4	彩括	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 <sub>1-z</sub> N <sub>z</sub> 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,Th2N2O,Th3N4,Th(C,N)の水中での加水分解	42
5 – 1	Th2N2O, Th3N4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	r 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	こおよび学会講演	69
参考文制		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、クラン資源ーク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UO2 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,程とんど UO<sub>2</sub> - PuO<sub>2</sub> 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<sup>233</sup> 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<sup>235</sup> Uと<sup>230</sup> 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,クラ 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,<sup>235</sup> Uや <sup>239</sup> 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 - <sup>233</sup> 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 なわも,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,や He ガスを発

-1-

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 (1)(D) 向でUC-UN系 や、U-C-O-N系 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 (3)(4)(頃の研究が今までにも報告されている。 たとえば、UCとUC2 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,の加水分解でできやすいのはUC,ではC-C結合 様式が二重結合(134Å) に近いためであると考えられている。一方。ク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を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。 U2Na (立方晶) ,固溶体UC - UNなどを選び ,トリウム関係はThN, ThaNa (菱面体晶) 。 Th<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O(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、満たされていないは軌道をもっている運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、満たされていないはや 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 れることが窒まれる。

-2-

## 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<sub>14</sub>であり<sup>(5)(6)</sup>、その格子定数は4.890±0.002Aである。<sup>(7)</sup> これ以外の クランちっ素化合物はU<sub>2</sub>N<sub>3</sub>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α-U<sub>2</sub>N<sub>3</sub>は Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>型の体心立方格子をもち,高温相のβ-U<sub>2</sub>N<sub>3</sub>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。α-U<sub>2</sub>N<sub>3</sub>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<sup>(7)</sup>は1気圧のチッ素圧中でUN <sup>1-75</sup>~1.76</sub>のものを見い出している。なお以下単にU<sub>2</sub>N<sub>3</sub>と書くときはすべてα-U<sub>2</sub>N<sub>3</sub>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<sub>2</sub>N<sub>3</sub>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,Lapart6<sup>(8)</sup>の U-N系の熱力学的研究に見られるように,U<sub>2</sub>N<sub>3</sub>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<sub>2</sub>N<sub>3</sub>は化学量論的ではなく,過剰のちっ素を含んだU<sub>2</sub>N<sub>3+x</sub>という組成をも つものである。たとえば,Counsell 6<sup>(9)</sup>はUNをN<sub>2</sub>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<sub>4</sub>esを得た。また,Berthold6<sup>(7)</sup>はUN<sub>1.74</sub>のも のをH<sub>2</sub>ガス中,800℃で2時間加熱してUN<sub>1</sub>esを得ている。本実験においてつくったU<sub>2</sub>N<sub>3</sub> 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<sub>1.66</sub> 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 N2 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

-3-



### 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34),80°C カラム充てん剤 ; シリカゲル(60~80メッシュ) モレキュラーシープ

$$(100 - 200 x_{y} y_{z})$$

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。

した。

第1表 標準ガス

ポンペから	$H_2, O_2, N_2, C_3H_8, n-C_4H_{10}, i-C_4H_{10}$
ガラス容器(1 <b>()</b>	$CH_4$ , $C_2H_6$ , $C_2H_4$
化学反応により生成	$CO^{(a)}, CO_2^{(b)}, n - C_4 H_8^{(c)}, i - C_4 H_8^{(d)}$

- (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-プタノールの脱水反応。

モレキュラーシーブでは,主に N2 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。。

定量には各気体のビークの面積から求める方法があるが,本実験においては,生成ガスのビー 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査線(第2図)によって補正して定量を行なった。



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-ジメチルアミノペンズアルテヒドで発色させて,分光光度計により470mµ 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 一線回折でしらべた。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. ガス中での加水分解

1-4-1ではキャリャーガスとして He ガスを使ったが ,ここでは N<sub>2</sub> 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,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 範囲においてしちべた。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<sub>2</sub>で,400°C近くでわずかにN<sub>2</sub>の発生が認められた。溶液中にはNH<sub>3</sub>のみでN<sub>2</sub>H<sub>4</sub> は認められなかった。一方反応後の固体はX一線回折によれば,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。

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

また部分的に

 $3 UN + 2 H_2 O = UO_2 + U_2 N_3 + 2 H_2$ 



温度(<sup>°</sup>C) 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

	N <sub>2</sub>	NH3	H <sub>2</sub>
反応	分解前の試料中の全ちっ素		/ · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
	量に対する割合	r, %	(m mol/g)
加水分解(UN+H₂O)	0,15	2 1	0.97
反応 (UN+H <sub>2</sub> O) 後の 固体の熱分解	1 (), 5	0	0
加水分解(UN+H₂O+N₂)		3 9. 4	<b></b>
反応 (UN+H2O+N2) 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°C 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。



が発生し、NH<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>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<sub>2</sub>とU<sub>2</sub>N<sub>3</sub>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<sub>2+x</sub>(N)とU<sub>2</sub>N<sub>3+9</sub>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<sub>2+x</sub>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<sub>2.0</sub>の格子定数は5.470Åである<sup>(Q)</sup>この ようにして加水分解によって完全にUO<sub>2</sub>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<sub>2</sub>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 № 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, 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<sub>8</sub>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<sub>2</sub> 雰囲気では,NH<sub>8</sub>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<sub>2+x</sub> であり, わづかにU<sub>2</sub>N<sub>3+y</sub>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<sub>2</sub> の発生が認められた。むろんNH<sub>3</sub>,H<sub>2</sub>,O<sub>2</sub>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<sub>2</sub>N<sub>3</sub>+yの格子定数は10.650Åから熱分解後に10.657 Åにわずかに変化した。この変化はBerthold  $6^{(7)}$ 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<sub>2</sub>の発生量を計算する と約19であった。ここでUNからつくった試料である粉末のU<sub>2</sub>N<sub>3</sub>(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<sub>2</sub>の発生が認められた。このN<sub>2</sub>量はもとのUN<sub>1168</sub>中のちっ素の1.19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図からも明らかをように加水分解後の試料U<sub>2</sub>N<sub>3</sub>+yの熱分解によるN<sub>2</sub>の発生は上のU<sub>2</sub> N<sub>3</sub>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<sub>2</sub> 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6.75%先生し,またHe 雰囲 気で加水分解した試料の場合は10.55であった。このようなN<sub>2</sub>の多量の発生は熱分解のと

-9-

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<sub>2</sub>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<sub>2</sub>N<sub>3+y</sub>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<sub>2</sub>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Deliら<sup>(1)</sup>はUNの酸化の際に発生したチッ素はUO<sub>2</sub>の格子に溶け込み,UN の酸化の最終生成物がUO<sub>3</sub>N<sub>2</sub> 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。の増加はおそらく、400°C以下で生成したU<sub>2</sub>N<sub>3+</sub>の加水分 解によるものであろうと考えられる。なおU<sub>2</sub>N。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,の程に注目すると興味ある事実が見られた。すなわち,N<sub>2</sub> ガス中における加水分解ではNH,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<sub>2</sub>ガスの存在によってNH<sub>3</sub>の収量が増加した事実は後述するU<sub>2</sub> N,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<sub>2</sub>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<sub>2</sub>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,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<sub>2</sub>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<sub>2</sub>になりチュ素原子を 放出する。このちっ素原子は水素と反応して,NHやNH<sub>2</sub>などの遊離基をつくる。これらの 遊離基がUO<sub>2</sub>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<sub>2</sub>ガスの雰囲気の ためにこわされるとするならば,N<sub>2</sub>ガス中での加水分解によるNH<sub>3</sub>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。このような防害の機構は明らかではないが。

-10-

一つの可能性として次のような反応が考えられる。

NH+N2=N3H (この基は格子の中へ入ることができない)

 $N_3 H + H_2 = N_3 H_3$ 

 $N_{3}H_{3} = NH_{3} + N_{2}$ 

このようにしてNH。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O₂ 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U₂N₃+*x* を 生成する。またN+N→N₂ 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Dellら<sup>(1)</sup>によると,化学ポテンジャルの差の下 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)。



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 , U N→U2N3→ UO2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

-11-

H2Oの解離的吸着がおこってOH<sup>-</sup> が UO2 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<sup>-</sup> や O2<sup>-</sup> 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<sub>2</sub>N<sub>3</sub>の加水分解

 $U_2N_s$ 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<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>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<sub>2</sub>と N<sub>2</sub>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<sub>2</sub>H<sub>4</sub> は認められなかった。周知のようにヒドラジン(N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)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



温度(°C)

第6図 UzN3の加水分解

化合物でも加水分解に際して,エタン ( $C_2H_4$ ) 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。

 $UN_{1.66} + 2H_2O = UO_2 + 1.68 \text{ NH}_3 - 0.52 \text{ H}_2$ (1)

1.84UN<sub>1.68</sub>+0.32H<sub>2</sub>O=0.16UO<sub>2</sub>+1.68UN<sub>1.84</sub>+0.32H<sub>2</sub> (2) (1)に対して(2)がおこる比率をなとすると、

 $(1+1.84\alpha)$  UN<sub>1.68</sub>+ $(2+0.32\alpha)$  H<sub>2</sub>O =  $(1+0.16\alpha)$  UO<sub>2</sub>+1.68NH<sub>3</sub>

+ 1.68
$$\alpha$$
UN<sub>1.84</sub> + (0.32 $\alpha$  - 0.52) H<sub>2</sub> (3)

実験から300°C以下のNH<sub>3</sub>の生成量は4.3%であったから, $\alpha$ 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<sub>2</sub>の係数である(0.32 $\alpha$ -0.52)の値は正になるから,N<sub>2</sub>ではなくH<sub>2</sub>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<sub>2</sub>が発生した事実とよく一致する。一方300°C以上ではH<sub>2</sub>は発生しなくなり,N<sub>2</sub>が発生した。したがって,この時はおそらく,(3)のH<sub>2</sub>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。

 $UN_{1.68} + 2H_2O = UO_2 + 4/3 NH_3 + 0.35 - 0.51 N_2$ 

次にU<sub>2</sub>N<sub>3</sub>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<sub>2</sub>の多量の生成が認められた。この場合もNH<sub>3</sub>やO<sub>2</sub>は生成しな かったが,H<sub>2</sub>がわずかに検出された。また,熱分解後の固体生成物はU<sub>2</sub>N<sub>3+y</sub>(a=10.640Å)とUO<sub>2+x</sub>(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<sub>2</sub>N<sub>3+x</sub>(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<sub>2</sub>N<sub>3</sub>とUO<sub>2</sub>とを各種の割合に混ぜた粉末についてX-線回折でそのビ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<sub>2</sub>N<sub>3+y</sub>とUO<sub>2+x</sub>との割合を求めたところ、U<sub>2</sub>N<sub>3+x</sub>/

-13-



温度(°C) 第7図 U<sub>1</sub>N。の加水分解後の固体の熱分解

 $UO_{2+x} \simeq 3:1$ であった。加水分解後にできた $U_2N_{3+y}$ の格子定数 10.599 Åは熱分解後 に 10.640 A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<sub>2</sub> N<sub>3</sub> の加水分解についても, N<sub>2</sub> 雰囲気で行なった。このときの NH<sub>3</sub> 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<sub>4</sub> の生成量は 4 0 0 °C 以下ですでに18 多に達した。これは第6 図の He 雰囲気での加水分解の場合の 1 2 %よりも多かった。加水分 解からの固体生成物は UN<sub>1+84</sub> ではなく, UO<sub>2</sub> (a = 5.461Å) とUN<sub>1+69</sub> (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<sub>2</sub> ガス中での加水分解 後, U<sub>2</sub>N<sub>3+y</sub> の格子定数と UO<sub>2</sub> / U<sub>2</sub>N<sub>3</sub> (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<sub>2</sub> ガスの影響に因ると考えられる。すなわち, N<sub>2</sub> ガスは加水分解におけるN H<sub>3</sub>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<sub>2</sub> や U<sub>2</sub>N<sub>3</sub> の格子へ侵入したちっ素原子を追い出す効果を

-14-



第8図 N<sub>2</sub> ガス中でのU<sub>2</sub>N<sub>3</sub> の加水分解

する。したがって、N₂ 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 $\alpha$ -U<sub>2</sub>N<sub>3</sub>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<sub>2</sub> 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<sub>3</sub>やN<sub>2</sub> 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<sub>2</sub>N<sub>3</sub>のどちらの場合も,主にH<sub>2</sub>であった。 また,U<sub>2</sub>N<sub>3</sub>の場合は300 °C以上においてのみH<sub>2</sub>の代りにN<sub>2</sub>が発生した。UNもU<sub>2</sub>N<sub>3</sub>も 600 °Cまで昇温するとほゞUO<sub>21</sub> に変化した。しかし400 °C 以下では,UNの場合には UO<sub>2</sub>(N) やUN<sub>1.7</sub> などが生成しこれらからは熱分解によってN<sub>2</sub>が発生した。一方U<sub>2</sub>N<sub>3</sub>の場 合はUN<sub>1.84</sub> が生成し、これが熱分解によってN<sub>2</sub> を放出してUN<sub>1.7</sub> へ変化した。

しかし,N<sub>2</sub> ガス中での加水分解では,UN,U<sub>2</sub>N<sub>3</sub>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<sub>2</sub>N<sub>3</sub>の場合は固体生成物はUN<sub>1</sub>,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<sub>2</sub>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<sub>2</sub>N<sub>3</sub>のどちらの場合にもNH<sub>3</sub>の増加が認められた。

ちっ化クランの加水分解の特徴はUNまたはU2N3 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N2 ガス中での加水分解において 示されたように,第囲気ガスとしてのN2 は固体によるちっ素のとり込みを妨げ,NH3 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13.53 \$/cm<sup>3</sup> でUO<sub>2</sub>, 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<sup>(12)(13)(1)</sup>。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 UC1-sNz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<sub>2</sub> 5) UO<sub>2</sub>+C+N<sub>2</sub> 6) UC+NH<sub>3</sub> (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トンノcd の圧力でペレット  $(8\phi, 3m)$ 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<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub>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<sup>[19</sup>,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。

UC0.81 N0.19, UC0.69 N0.31, UC0.83 N0.47, UC0.22 N0.78, UC0.13 N0.87 o

2-2 アミンの分析

2-2-1 ペーパークロマトグラフィ法

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

-17-

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Mc51A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;プタノール,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,鮑和しておいた。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分間は 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, 5 cc の水の中へ優して約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 (17) 質をつけ,両端に①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。 一般に水溶液中の粒子またはイオンなどの移動速度は  $u = \frac{CDE}{4\pi\eta}$  (C: ゼ-タ電位, D: 溶液の透電度, E:両種間の電位勾配,  $\eta$ :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,ろ紙の長さくも関係してくる。すなわち,  $u = \frac{CDE}{4\pi\eta\ell}$ である。 и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, ミクロビベ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, 詐酸ソーダノ 鈼酸=5/2 pH=3.8
ろ紙の長さと幅、28 cm、2 cm
冷却剤、四塩化炭素

-19-

#### 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 UC1-xNxの加水分解

 $UC_{1-*}N_*$ 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 $NH_8$ 以外にアミン類が検出された。すなわち,  $CH_3NH_2$ ,  $C_2H_3NH_2$ ,  $C_3H_7NH_2$  などである。これについて,  $\sim - \wedge - \rho = - \rho = - \rho = - \wedge - \rho = - \rho =$ 



第11図 加水分降により生成した ブミンと 標準のアミンのペーパークロマト グラフィ 12回 加水分解により生み 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<sub>0.22</sub> N<sub>0.78</sub>(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<sub>2</sub>やNH<sub>3</sub>

-20-



温度(<sup>°</sup>C) 第13図 UC<sub>0.22</sub>N<sub>0.78</sub>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<sub>0.21</sub>N<sub>0.19</sub> (第14図) については,その反応はUCに近い挙動を示した<sup>(8)</sup>。すなわち,100°C以下で もよく反応し,この温度以下でもCH<sub>4</sub>は全生成量の約80%が生成し,同時にC<sub>2</sub>H<sub>6</sub>やC<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 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<sub>0.53</sub>N<sub>0.47</sub>(第15図)は上記の2つの試料のちよ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<sub>3</sub>の最の全生成量に対する 割合はUC<sub>0.22</sub>N<sub>0.76</sub>,UC<sub>0.55</sub>N<sub>0.47</sub>,UC<sub>0.651</sub>N<sub>0.19</sub>の各組成に応じて,27.2,45,87.4 %

-21-



温度(<sup>°</sup>C) 第14図 UC<sub>0-81</sub>N<sub>0-19</sub>の加水分解



温度(°C) 第15図 UC<sub>0-53</sub> N<sub>0-47</sub>の加水分解 -22-

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CH4, NH3, H₂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<sub>0.81</sub> N<sub>0.18</sub> に含まれていたちっ素の約99%がNH<sub>3</sub> と RNH<sub>2</sub> 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<sub>0.53</sub> N<sub>0.47</sub> 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<sub>3</sub> と RNH<sub>2</sub> とに変化した。次にUC<sub>0.22</sub> N<sub>0.78</sub>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



試 料	生成物中のちっ素(多)			生成物中の炭素(多)				
	NH 3	RNH <sub>2</sub>	合計	CH4	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C₊H₅	RNH <sub>2</sub>	合計
UC			<u></u>	90.4	4.9	1. 0		9 6.3
UC0.81 N0.19	8 0.0	19.8	99.8	77.3	16.0	1. 5	4.6	99.4
UC	7 8.4	2 0.5	98.9	54.5	1 3.0	1. 1	9.6	78.2
UC 0.53 N 0.47	7 5.2	2 4.3	99.5	37.6	7.6	1. 0	2 0.8	67.0
UC <sub>0.22</sub> N <sub>0.78</sub>	6 0.4	2. 1	6 2.5	1 1.9	1. 2	0	7.4	2 0.5
UC0.18 N0.87	57.5	0.6	58.1	8.5	0. 1	0	4. 2	1 2.8
UN	5 5.0	<b>1</b> 00000	5 5.0					

第3表 加水分解生成物への炭素とちっ素の分布

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<sub>0.22</sub> N<sub>0.78</sub>



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<sub>0.01</sub> N<sub>0.10</sub> 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<sub>2</sub> のビ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<sub>3</sub> 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<sub>2</sub>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 H2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 H2 の量の変化が明らかになる。まず炭化水素については、

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

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。

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

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たった。またNH3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<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> の量を計算したものをH<sub>2</sub>(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<sub>0.55</sub> N<sub>0.47</sub>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<sub>2</sub>N<sub>3+x</sub> 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<sub>4</sub> と C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 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<sub>2</sub>H<sub>6</sub> / CH<sub>4</sub> 比は UCのときの値 0.06 よりは一般に大 きく,UC<sub>0.65</sub> N<sub>0.31</sub>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 H 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, T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

-25-

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UC2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UC2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<sup>(8)</sup>。

C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> C. H10 C HII  $H_2$ CH4 UC 8.9 79.7 0.8 3.1 1. 2 0.5 1.6 UC<sub>2</sub> 14.1 17.3 5. **3** 39.4 2.0 5.9

第4表 UCとUC<sub>2</sub>との加水分解による生成気体

これからも明らかなように,UC2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114多も生成している。このことはU(C,N) からアミン の他にCH4を除いた炭化水素とりわけC2H6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<sub>0.55</sub> N<sub>0.47</sub>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% NH<sub>3</sub> 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<sub>4</sub>と NH<sub>3</sub>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<sub>2</sub>のようを遊離基が他の基,たとえば CH<sub>3</sub> 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<sub>2</sub> などの基が CH<sub>3</sub> 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などの結合が形成される。

-26-



温度(°C)

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 <sub>0.53</sub> N	0.47	UNとUCの混合体		
	ちっ案 (匆)	炭素	ちっ素 (例	炭素 (%)	
NH3	7 5.2	•••	5 5.0	•••	
RNH₂	24.3	2 0, 8	D	0	
CH₄	•••	37.6	•••	90.4	
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	•••	7.6	•••	4.9	
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	•••	1. 0	•••	1. 0	
Total	99.5	67.0	5 5.0	9 6.3	

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。

 $HCN+2H_2 = CH_3NH_2$ 

 $H_3 C C N + 2H_2 = C_2 H_5 N H_2$ 

以上の2つの機構のうち、どちらがC2H。やC3H。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<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub>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<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>8</sub>、C<sub>3</sub> H<sub>8</sub> などで、溶液中にはNH<sub>3</sub>、CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>、C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>NH<sub>2</sub>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 の固密体において最も多かった。

炭 ちっ化ク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。

<sup>232</sup> Th (n, r)<sup>232</sup> Th 
$$\frac{\beta^{-}}{2}$$
 <sup>233</sup> Pa  $\frac{\beta^{-}}{2}$  <sup>233</sup> U

したがって,緒育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。

(24) Kempter や Kachi らは ThC や ThC2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、Gerds6<sup>(2)</sup>が速度論的な面から研究を行ない、850 °C から 1500 °C 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<sup>(2)</sup>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<sub>1-x</sub> 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。

	結晶構造	格子定数 Å	文献
ThN	面心立方,Nacl型	$a = 5.159 \sim 5.163$	(22)
Th <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	菱面体 Al <sub>4</sub> C <sub>3</sub> 型	a = 3.871 c = 27.385	(23)
Th <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O	六方晶 La <sub>2</sub> O,型	a == 3.883 c == 6.187	(23)

第6表 Th--N系
次にAuskern<sup>(22)</sup> ちのTh Nの製法を示す。  
金属Th (粉末) 
$$\rightarrow N_2$$
 200 torr 760 t

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)を活性化鋼(約200°C)を通して精製したN2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),Th3N4やThO2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<sub>2</sub>中での加水分解のどの実験もク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<sub>2</sub> と NH<sub>3</sub> とであった。また, UN や U<sub>2</sub>N<sub>3</sub>の場合に認められたN<sub>2</sub> 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<sub>3</sub>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<sub>3</sub>が生成したのは,低温領域でU<sub>2</sub>N<sub>3+\*</sub>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



温度(C) 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,N2が発生しなかったことや,またN2 ガス中での 加水分解によるNH,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。ことに明らかなように, ThNを加水分解した後の試料からの熱分解によるN2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N2の放出量

(m mol/9)

加水分解	ThN	UN	
He ガス中	0.016	0.33	
N <sub>2</sub> 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<sub>2</sub>の回折線のみでTh<sub>3</sub>N<sub>4</sub> やTh<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O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

-32-

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  $\beta^{(2)}$  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<sub>2</sub>・xH<sub>2</sub>Oを形成する。一方高い温度では,PuN が PuO<sub>2</sub>を還元してPu<sub>2</sub> O<sub>3</sub>(六方晶)を形成するといわれている<sup>(28)</sup>。これは次の反応による。

$$3P_uO_2 + P_uN \rightarrow 2P_uO_3 + \frac{1}{2}N_2$$

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ThO2・xH2O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 PuO2 になる<sup>(2)</sup>。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<sub>3</sub> とH<sub>2</sub> 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<sub>3</sub>N<sub>4</sub>のような高次ちっ化物やTh<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Oのような化合物は生成しなかった。さらに,N<sub>2</sub> ガス中における加水分解でNH<sub>3</sub>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

トリク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<sup>(2)(2)</sup>。 たとえば,ThCでは加水分解による生成ガスはCH,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<sup>(1)</sup>として、ThC<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub>の融点の組成変化に関する報告がある。

本章においては、ThG-\*N\*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<sub>1-\*</sub>N\*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<sub>1-x</sub>Nx 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<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub>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、ブレス(Ar ガス中)してベレット(80, 3 *m*)をつくる。これを真空中で、4時間、1700°C~1750°C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<sub>0,19</sub>N<sub>0.61</sub>、ThC<sub>0,42</sub>N<sub>0.58</sub>、ThC<sub>0,53</sub>N<sub>0.47</sub>、ThC<sub>0,44</sub>N<sub>0.58</sub>、 ThC<sub>0,55</sub>、N<sub>0.47</sub>、

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<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub>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<sub>0-1</sub>。 N<sub>0.81</sub>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<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、



第22図 ThC<sub>0.19</sub>N<sub>0.81</sub>の加水分解

H<sub>2</sub> の各生成量を表わし、右側はNH<sub>3</sub>を表わしている。いづれも単位はm mol/9 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<sub>3</sub>は全生成量の約96 5が200°C 以下で生成し、またCH<sub>4</sub> についてはこの値は約84 5であった。

次にThCo.s, No.e, 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

-35-

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。は全生成量の約97%であり、またCH、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ThCo.re No.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ろことが分ろ。また、200°C以下でのNH3の生成量は約97%



第23図 ThCo.ssNo.47 の加水分解

であり、CH。は約90多が生成した。以上の反応経過についての結果から、ThC<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub>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。

次に各固熔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。これから明らかたように試料中のちっ素の80%以上がNH3になった。これは各固溶





-37-

体によって大した差はないが、炭素の多い試料ほどNH<sub>3</sub>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<sub>4</sub>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<sub>2</sub>H<sub>6</sub>、C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>、RNH<sub>2</sub>ちは少なかった。RNH<sub>2</sub>は C/N 比が大体1であるThC<sub>0.53</sub> N<sub>0.4</sub>、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<sub>2</sub>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<sub>2</sub>と H<sub>2</sub> とが発生するが、その副反応として、トリウムー水素化合物ができ、真空中 で1200°C に加熱すると、H<sub>2</sub>が発生することが認められている<sup>(25)</sup>。したがって、ThC<sub>1-2</sub>N<sub>2</sub> 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。

武料		か中のち・	o素(%)	) 生成物中の炭素 (%)					
	NH3	RNH <sub>2</sub>	合計	СН,	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	RNH₂	residue	合計
ThC		<b></b>		86.4	2.4	0			88.8
ThC.,76 No.24	87.7	0.94	88.6	81.9	1.9	0.28	0.26	14,1	98.4
ThC <sub>0.64</sub> N <sub>0.36</sub>	87,1	0,87	88.0	80.8	4.0	0.3 8	0.4 9	1 1.6	97.3
ThC <sub>0.53</sub> N <sub>0.47</sub>	84.9	1.2 2	86.1	8 1.5	1.8	0	1.33	1 2.8	97.4
ThC <sub>0.42</sub> N <sub>0.58</sub>	87.4	0.24	87.6	79.6	1.6	0	0. <b>3 2</b>	1 5.5	97.0
ThC <sub>0.1</sub> , N <sub>0.81</sub>	8 1.9	0.15	82.1	79.8	1.2	0	0.47	15.0	96.5
ThN	83.6	<u> </u>	8 3.6		-			<b></b> .	

第8表 加水生成物における炭素とちっ素の分布

次にThC<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub>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 成に対してブロットした。その結果を第25図に示した。これから分るように,CH<sub>4</sub>や NH<sub>3</sub> 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<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub>の加水分解において, 前述したようにCH<sub>4</sub>や NH<sub>3</sub>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。

$$ThC_{1} - xN_{x} + 2H_{2}O = ThO_{2} + (1 - x)CH_{4} + xNH_{3} + \frac{x}{2}H_{2}$$



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之1のとき最も多く生成した。ただしRNH<sub>2</sub>だけは縦軸の右側に示した量で 表わされている。一方C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>はThC<sub>0.64</sub>N<sub>0.36</sub>のとき最も多かった。しかしその根拠については 明ちかではない。次に生成したH<sub>2</sub>の実測値は $\triangle$ 印(実測)で示されている。H<sub>2</sub>の量はNH<sub>3</sub>と 共に単調に増えた。これは H<sub>2</sub>の発生を伴う生成物がほとんどNH<sub>3</sub>であって,C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>,C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, RNH<sub>2</sub>らが少ないからである。このことはC<sub>2</sub>H<sub>6</sub>や RNH<sub>2</sub>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<sub>2</sub>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<sub>2</sub>の量を第25図に $\triangle$ 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

-39-

る際に H2 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)。

 $\frac{CH_4}{C_2H_6} = \frac{C_3H_8}{C_3H_8} = \frac{RNH_2}{RNH_2}$ Th (C, N) 2.81 0.11 0.01 0.04
U (C, N) 2.60 0.50 0.05 0.50

第9表 各生成物の量の比較 (m mol/9)

オなわち、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<sub>0.5</sub> N<sub>0.5</sub> において最近接C-N距離は 3.709 Åであり、UC<sub>0.5</sub> N<sub>0.5</sub> では 3.481 Åである。

4-4 総括

本章においてはThC<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub> と加熱水蒸気との反応について述べ,UC<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub>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, $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $C_3H_4$ ,  $NH_3$  や低級脂肪族の アミン類であり、一方固体は 600 Cまでの加水分解において ThO<sub>2</sub> 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、CH4や NH3の量はC/(C+N) に 対してほぼ直線的に変化し、H2の量もNH3の量と共に変化した。ところでアミンはC/(C+N)  $\approx$ 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、CH4とNH3とに変化した。これはTh(C、N)の加水分解の特徴である。

ThC<sub>1-\*</sub>N<sub>\*</sub>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、やNH<sub>\*</sub> へ変化する割合も ThN 側のものよりもいく

-40-

分大きかった。

ThC<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub>の加水分解ではUC<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub>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<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub>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<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Th<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O, 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<sub>3</sub>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<sub>3</sub>が逃げた場合 のトラップ(H<sub>2</sub>O)である。(E)は恒温槽で,ヒーターと搅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<sub>3</sub>N<sub>4</sub>と Th<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O の生成

Th<sub>3</sub>N<sub>4</sub>の相はかなり以前に見い出されており、後にその結晶構造は菱面体晶のAl<sub>4</sub>C<sub>3</sub>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<sub>2</sub>N<sub>3</sub>



- (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

(3) が報告されたが、その後の研究によって、このLa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>型の六方晶のものはTh<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Oとして記 述されるものであると報告されている<sup>(31)</sup>。またこれらの格子定数はTh<sub>3</sub>N<sub>4</sub>が  $a_0 = 9.398$ Å,  $\alpha = 23.78$ °であり、Th<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O は  $a_0 = 3.871$ Å,  $c_0 = 6.187$ Åである<sup>(33)</sup>。3-1でBenz の Th-N 系の相平衡に関する研究<sup>(21)</sup>についてその一部を述べたが、さらにN/Th>1では ThN と Th<sub>3</sub>N<sub>4</sub>とが共存しN/Th≈ 1.33になると、Th<sub>3</sub>N<sub>4</sub>の一相のみであることが報告さ れている。また最近、Juza 6<sup>(32)</sup>は ThN と Th<sub>3</sub>N<sub>4</sub> とから Th<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (NH)をつくり、これの 熱分解でTh<sub>3</sub>N<sub>4</sub> を得てこれを $\alpha$  - Th<sub>3</sub>N<sub>4</sub> と名付けた。さらに Th<sub>3</sub>N<sub>4</sub> とThO<sub>2</sub> とを加熱して得ら れたものが  $\beta$ -Th<sub>3</sub>N<sub>4</sub> であって、これが La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>型の Th<sub>2</sub> N<sub>2</sub> 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<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Oの格子定数は a = 3.880Å、 $c_0 = 6.180$ Åである。

本実験で使用したTh<sub>3</sub> N<sub>4</sub> は次のようにしてつくったものである。すなわち,モリプ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<sub>2</sub> 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<sub>3</sub> N<sub>4</sub> による回折線のみでThN,ThO<sub>2</sub>, Th<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O らによるものは認められなかった (第27図)。



第27図 Th<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(上)と Th<sub>2</sub>N<sub>2</sub>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<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Oは上述のトリウム 金属に化学量論量のThO<sub>2</sub>を混ぜて、精製したN<sub>2</sub>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<sub>3</sub>N<sub>4</sub>や ThO<sub>2</sub>らは認められず、一 相のTh<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O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, Th3N4, Th2N2O)

まずThNの場合,生成ガスはH2のみで,溶液中には,NH3が認められた。NH3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°C の水とでもかなり反応し,1時間で約10%のNH3が生成し,70°Cのときは20分以下で



時間(分)

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。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。の濃度をzとし,各温 度における log <sup>a</sup>/(a-z)を時間に対してプロットすると,第29図のようにたる。70°C 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図のようにアレニタ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<sup>(33)</sup> 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<sub>2</sub>の回折線のところ に非常にプロードを回折線が得られた(第31図)。 これは生成物がThO<sub>2</sub>・nH<sub>2</sub>O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。 次にTh<sub>3</sub>N<sub>4</sub>の場合、生成ガスは何も認め られず、溶液中にNH<sub>3</sub>のみが検出された。 第31図 固体生成物のX -線回折図

-46-

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Th2N2Oについては,生成物はTh3N4と同じように,NH3のみでH2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。

80 0°C 60 æ 魵 戓 40 ₩ NH3 20 15 °C 0 60 20 40 時間 (分)

 $Th_2 N_2O + 3H_2O = 2ThO_2 + 2NH_3$ 

第32図 各温度の水によるTh<sub>3</sub>N<sub>4</sub>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Tas N4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 ThaN4と著しく異なっていた。すなわちTh2N2O は ThN や Th3N4らに比べて反応速度がずっとなそく、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。TboN系において水との反応性がTh2N2Oにおいて最も小さい理由の一つはTh2N2O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Th2N2Oの加水分解

酸素原子によって表面に吸着するH2O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Th2N3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H2 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Th2N3ではなくむしろ、Th3N。 や Th2N2Oであることが傍証されう ると考えられる。

最後にThC<sub>0.62</sub> N<sub>0.55</sub>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<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>が,溶液中にはNH<sub>3</sub>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<sub>3</sub>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<sub>0.62</sub> N<sub>0.55</sub>の



時間 (分)

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 ダノ分であるが, ThNでは 2.0 ダノ分であった。また, 20°Cの水温の場合も ThC<sub>0.62</sub> N<sub>0.30</sub>では, その値は 1.6 ダノ分であるが, ThNでは 1.4 8 ダノ分であった(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ThCose No.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、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<sub>2</sub>の生成も 少なかったものと考えられる。

-49-



(分) 間 時

第35図 ThCod No.as 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

	H 2	СН	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	NH <sub>3</sub>	RNH 2
加熱水蒸気 (室温~600°C)	0.83	2.16	0.11	1. 2 2	0.013
水(40°C)	0.45	1.67	0.14	0, 8 1	≈0

(m m - 1 (g)

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<sub>2</sub> と NH<sub>3</sub>で,反応後の固体をX 線回折によってThO<sub>2</sub>であると確認できない ほど回折線はプロードであった。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<sub>s</sub>N<sub>4</sub>:気体生成物は何も認められず,溶液中にNH<sub>6</sub>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<sub>2</sub>NO: この場合も気体は生成せず,溶液中にNH<sub>3</sub>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<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>が, 溶液中には NH<sub>5</sub>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<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O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 7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<sup>(3)</sup>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°Cでもよく反応し、またH2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 6<sup>(3)</sup>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。H2の量を少なくした。その原因がUとPuの原子価(U+ Pu<sup>3+</sup>) と関連していることが推測されるが、明確ではない。また。bura-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5 cc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4 𝖇)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<sup>5</sup> r/hr) で 9 6 時間,室温 で照射した。全線量は8.4 × 10<sup>7</sup> 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~育を 呈する(0.02ppmの $H_2O_2$ の検出可能)。

NH3の検出 :ネスラー氏試薬、NH3に対して黄~褐色。

N.H.の検出 :p-ジメチルアミノベンズアルデヒド。

なおUO<sub>2</sub><sup>++</sup> による吸収は可視一紫外スペクトルにおいて 4 20 m $\mu$ の近辺に存在するので、これをUO<sub>2</sub><sup>++</sup> 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<sub>2</sub>, UN,U<sub>2</sub>N<sub>3</sub> 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<sup>7</sup> レントゲンで他のものは 3.8 × 10<sup>6</sup> レントゲンであった。

	UC	UC₂	UN	$U_2N_3$
H <sub>2</sub>	1. 1	1. 1	1.75	1. 1
СН,	0.33	1. 3		_
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0.13	1. 1		
CO2	1. 1	1. 7	1. 4	3. 4
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0		······································	

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

これから明らかなように照射後,どの試料もH<sub>2</sub>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<sub>2</sub>の生成量がふえるといわれ ている。一方CH<sub>4</sub>や C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>などはUC の場合に照射後減少し,逆にUC<sub>2</sub> では増加した。この 原因については不明である。またCO<sub>2</sub>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<sub>2</sub>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<sub>3</sub>,H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,UO<sub>2</sub><sup>++</sup>であった。UO<sub>2</sub><sup>++</sup>についての吸収曲線を第38図に示した。オなわち,422m $_{\mu}$ の付近にUO<sub>2</sub><sup>++</sup>による吸収がいく分認められた。



 $UN \Rightarrow U_2 N_3 では照射の有無によらず,ネスラー氏試薬で黄褐色の沈でんができるほど NH<sub>3</sub>$ が生成した。またH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>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<sub>2</sub>O<sub>2</sub> は水から r 線の作用によってできる。すなわち,

$$H_2O \xrightarrow{r-g} H_2 + H_2O_2 + H + OH$$

次にカスクロマトグラフに現われる酸素の畳は試料の量と水の量との比率によって、増加す

-54-

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,UO2 などによる回折線も認めら れなかった。以上から10<sup>7</sup> 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 $_{2}^{++}$ ( $\mathbb{N}$ ])が検出されたことやCO2 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,核燃料の基礎的を性質 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、UC2、UN、U2N3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<sup>60</sup>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H2およびCO2の生成 量は増加した。しかしC2H。や CH, などについては, UC と UC2 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、H₂O₂の量はどの試料においても,非照射の場合よりも増加し,UO₂<sup>++</sup> については照射による効果がわずかに認められ,NH₃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UO2 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<sub>3</sub>が,また炭化物ならばCH<sub>4</sub>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<sub>0.76</sub>N<sub>0-24</sub>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一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



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 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



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 <sub>0-22</sub> N <sub>0.76</sub>	300°C	ThC <sub>0.19</sub> N <sub>0.81</sub>	150°C
UC0-53 N0-47	300 <b>°C</b>	ThC0. 53 No. 47	130°C
UC N	100°C	$ThC_{0.76} N_{0.24}$	9 0 °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。とのことは融 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<sub>2</sub>O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<sub>2</sub>O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<sub>2</sub>O →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<sub>2</sub>への自由エネルギー変化は-273.6 kcal で,UC からUO<sub>2</sub>へのエネルギーな化は-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<sub>2</sub>O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 $U_2N_{st\,x}$  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<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O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<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O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

-58-

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

	$Th_2N_2O(A)$	ThN (Å)	ThN を Th2N2Oへ 換算した時(Å)	膨脹(a 軸) 。 (A) 移動(c 軸)
a	3.8 8	5.16	3.65	0,23
с	6.18	5.16	2.98	
	3.22 (B→A)			0.14 (B→A)
	2.96 (A→B)			0.02 (A→B)

第14表 ThNからTh2N2Oへの格子定数からみた変化

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2.1  $\AA$ ずつ(3.65× $\sqrt{3}$ /2×2/3)、動かなければなちない。以下に示すようにTh2N2Oでは、c軸の長さは層間隔の2倍であり、Th3N4(菱面体晶)ではc軸は層間隔の9倍である。さらにTh3N4のa軸と層間隔はTh2N2Oの構造によく似ている。

第15表 Th<sub>2</sub>N<sub>2</sub>OとTh<sub>3</sub>N<sub>4</sub>の格子定数

	$Th_2N_2O$	Th <sub>3</sub> N <sub>4</sub>
a <sub>o</sub>	3.88Å	3.87
C o	6.18	2 7. 3 9
	= 2 × 3.0 9	=9 × 3.0 4

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UC2が挙げ られる。すなわちUC2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。

第16表 UCとUC2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 <sub>R</sub> H <sub>2n+2</sub> )	8 5.5 <b>%</b>	64.6%
アルケン(CnH <sub>2n</sub> )	5.0	1 6.8

さらに結合距離の考えでいくと、U<sub>2</sub>C<sub>3</sub> におけるC - C結合距離が130Åで上述したUC<sub>2</sub>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<sup>((1)</sup>。またFerris らのデータ<sup>(12)</sup>から結合炭素に対してC<sub>2</sub>R と CH<sub>4</sub>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

炭素とクランの比が1をこえるとCH4が減少し,C2H8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UC2や U2C3からもCH4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, CH4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CH4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

-61-

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、ク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<sup>(4)</sup>がすでに報告し、それ によると、(Ca,Sr,Ba,Mg,Be)C<sub>2</sub>、(Li,Na,K,Rb,Cs)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>、二炭化ランタニド などからはC<sub>2</sub>H<sub>2</sub>が生成する。これらはいわゆるCaC<sub>2</sub>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<sub>2</sub>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<sub>2</sub>グループをもっている。さらにSchmahlによると、Becから はCH<sub>4</sub>、Mg<sub>2</sub>C<sub>5</sub>からはCH<sub>3</sub>-C=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<sup>(4)</sup>はFe や Ni などの炭化 物の加水分解についても育及し、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<sub>4</sub>で、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>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ろものである。

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<sup>(29)(1)</sup> ( $(f) \sim (I8)$ 。たとえば,KOCOLA $\pi$ OBA 6<sup>(19)</sup>によると、これらの化合物がC<sub>2</sub>H<sub>2</sub>を生成するの はMeC<sub>2</sub> (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<sup>(6)</sup>は次のようを見解を述べている。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を距離であって,二炭化物の単位胞は2つのMeC<sub>2</sub> 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=C)<sup>2-</sup> と (C=C)<sup>4-</sup> 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<sub>2</sub>H<sub>2</sub>で約10%が C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>,約15%がC<sub>2</sub>H<sub>6</sub>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 KOCOLA $\pi$ OBA らの結果を第44図に示した。

-62-



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。

(3)
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。たとえば、

 $P_u^{4+} + H_2O \implies P_u (OH)^{3+} + H^+$ UF<sub>6</sub> + 2H<sub>2</sub>O ⇒ UO<sub>2</sub><sup>++</sup> + 2F<sup>-</sup> + 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,H₂O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、次のようにまる。

U<sup>s+</sup> < Np<sup>s+</sup> < Pu<sup>s+</sup> (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<sup>4+</sup> < U<sup>4+</sup> < Np<sup>4+</sup> < Pu<sup>4+</sup> < Ce<sup>4+</sup> < H<sub>f</sub><sup>4+</sup> < Z<sub>f</sub><sup>4+</sup> ちなみに,トリウムの酸性および塩基性溶液中の酸化一選元電位は次のとおりである。

 $Th \rightleftharpoons Th^{+} + 4e^{-}$ ,  $E_0 = 1.90 \pi n$ 

Th+40H<sup>-</sup> $\Rightarrow$  Th (OH), +4e<sup>-</sup>, E<sub>0</sub> = 2.48 # N h

またウランの場合は次のとおりである。

 $U \rightleftharpoons U^{a+} + 3e^{-}$ ,  $E_0 = 1.80 \text{ km}$ 

 $U^{3+} \rightleftharpoons U^{4+} + e^{-}$ ,  $E_0 = 0.61 \pi n +$ 

 $U^{++} + 2H_2O \rightleftharpoons UO_2^{++} + 4H^+ + 2e^-$ ,  $E_0 = -0.334 \pi n +$ 

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。

$$MO_{2}^{+} < M^{3+} < MO_{2}^{++} < M^{++}$$

したがって定性的にはM<sup>3+</sup> は M<sup>4+</sup> 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の加水分解と酸化一還元電位との (39) 関係についてしらべたMukaibo らの研究 は興味がある。すなわち。Ni<sup>2+</sup>+ 2e<sup>-</sup>→ Ni の 酸化-環元電位は-0.26ポルトであり、このNi<sup>24</sup> 溶液中でのUC の加水分解ではウランはU<sup>44</sup> になっている。一方Cu<sup>2+</sup>や Ag<sup>+</sup>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<sup>6+</sup>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<sup>2+</sup>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CO2 に変化している。このことは第6章で述べたr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<sup>++</sup> と CO<sub>2</sub>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<sup>2+</sup> (-0.266 ボ nト) と $Fe^{2+}$  (-0.455 ポルト)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 $Cu^{2+}$ (+0.3.12) V) や $Sn^{2+}$  (-0.208V) などの場合について CH<sub>4</sub> / C<sub>5</sub>~C<sub>5</sub> 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景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<sup>(4)</sup>。これはおそちく、ク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、ク 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、ク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ゥ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U2N3+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Th3N4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<sub>2</sub>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章ではクランちっ化物の加水分解について述べたが , UN や U<sub>2</sub>N<sub>3</sub> の加水分解では , 単純に UO<sub>2</sub> 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<sub>2</sub>N<sub>3</sub>+x や含ち っ素酸化物 UO<sub>2</sub> (N) などが生成したことが第1の特徴である。また N<sub>2</sub> ガス中での加水分解は 興味があり ,この反応によって , NH<sub>3</sub>の量がHe ガスがキ + 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<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (菱面体晶) や Th<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O (六方晶) などの化合物は生成されなかったし , また N<sub>2</sub> ガス中での加水分解においても NH<sub>3</sub>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<sub>2</sub>が発生しなかったことや X - 線回折に よって Th<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 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 $C/N \gtrsim 1$ :1でビークを示したが、 Th(C,N)ではTh $C_{1-x}N_x$ 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<sub>3</sub>の他に $C_2H_6$  や RNH<sub>2</sub>などの生成量が多かったので、 $H_2$ の量もこれらの畳に応じて変

-66-

化したことによる。ところが、Th (C,N)の場合はNH<sub>3</sub>、CH<sub>4</sub>以外の生成物はきわめて少 なく、H<sub>2</sub>の登はほとんどNH<sub>3</sub>の登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<sub>2</sub>H<sub>6</sub>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<sub>3</sub> N<sub>4</sub>、Th<sub>2</sub> N<sub>2</sub>O、Th (C、N) ちと100°C以下の水との反応を行 ない、NH<sub>3</sub>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<sub>3</sub> N<sub>4</sub> やTh<sub>2</sub> N<sub>2</sub>O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。

 $Th(C, N) > ThN > Th_3 N_4 > Th_2 N_2 O$ 

すなわち。Th-N系ではTh2N2O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H₂のみ、後 者からはH₂、CH₄、C₂H₀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。

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

 $T h_3 N_4 + 6 H_2 O = 3 T h O_2 + 4 N H_3$ 

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

第6章においては、UC,UC2、UN、U2N3らのr線照射下における水との反応をしらべた。 その結果、H2O2、UO2<sup>++</sup>、H2 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<sup>T</sup>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、N2、O2、CO、CO2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。クラン、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<sub>2</sub>N<sub>s+x</sub>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<sub>s</sub>N<sub>4</sub> 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 UC2 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徴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た, 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

- Hydrolysis of Uranium Nitrides
  S. Sugihara, S. Imoto.
  J. Nucl. Sci. Techn., <u>6</u>, 237 (1969)
- 2. Hydrolysis of Uranium Carbonitrides

S. Sugihara, S. Imoto.

J. Nucl. Sci. Techn., 7, 67 (1970)

- Hydrolysis of Thorium Nitrides and Carbonitrides
  S. Sugihara, S. Imoto.
  - J. Nucl. Sci. Techn.

(投稿準備中)

## 学会講演

- 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(1)
- 2. 杉原,井本:日本原子力学会 核燃料材料分科会(1°66秋) ちっ化ゥランの加水分解(II)
- 杉原,井本:日本原子力学会 年会 (1967年春)
  UC-UN 固容体の加水分照(1)
- 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 | 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. : HL 63/5209 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 <u>28</u>, 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. : ЭКуРНАл НЕОРГАНИ ЕСКОЙ XNMNN 10, 2453 (1965).
- (46) MAKAPEHKO, *r*. H. et al. : HEOP*r*AHN 4 ECKNE 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).

the state

