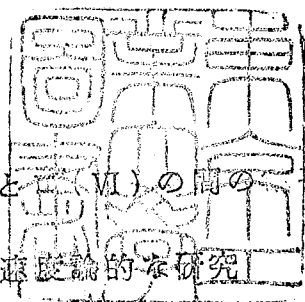


論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	U(IV)とU(VI)の間の電子移動反応に関する速度論的な研究
Title(English)	
著者(和文)	富安博
Author(English)	HIROSHI TOMIYASU
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第261号, 授与年月日:1968年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:
Citation(English)	Degree:Doctor of Engineering, Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第261号, Conferred date:1968/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

254



U (IV) と U (VI) の間の電子移動反応
に関する遠距離論的研究

指導教官 福 富 博 助教授
垣 花 秀 武 教 授

東京工業大学大学院 博士課程

原子核工学専攻

富 安 博

東京工業 大 学	250448
-------------	--------

目次

緒言	1
第一章 序論	
(1) 金属イオン間の電子移動反応の概要	3
(2) 電子移動反応に関する理論	10
参考文献	19
第二章 U(IV)とU(VI)の間の電子移動反応	
(1) 序論	23
(2) 実験方法	26
(i) 試薬	26
(ii) 反応速度の測定	29
(3) 結果および考察	31
(4) 結論	55
参考文献	60
第三章 U(IV)とU(VI)の電子移動反応における Fe^{2+} の触媒効果	

(1) 序 論	64
(2) 実験方法	67
(3) U(IV)とU(VI)の交換反応における Fe ³⁺ の触媒効果	68
(4) U(IV)の自動酸化におけるFe ³⁺ および Cu ²⁺ の触媒効果	81
参照文献	95
謝 辞	96

緒言

1789年, M. H. Klaproth によってウランが発見された当時、ウランは最も未知な元素であった。しかし、1841年、B. Peligot による金属ウラン製造の成功、1882年、Zimmerman によるウランの原子量の実験的な確認、さらに、1896年、H. Becquerel によるウランの放射壊変の発見により、これらの不明な問題は解消された。

近年において特筆すべきことは、1938年、Hahn と Strassman による核分裂の発見である。その後、ウランは核エネルギーの最も重要な燃料として、一躍、輝光を浴びるようになった。

従って、ウランに関する研究は、化学および化学工業において、極めて豊富である。それにもかかわらず、溶液中におけるウランの化学的性質には、本日に、未解決な問題が多く残されている。特に、ウランの酸化還元反応は、ウランの化学的性質を知る上に重要であるが、その反応機構に対する明確な結論は得られていない。これは、ウランの酸化状態が意外に複雑で、

定量的な取り扱いは少なかつたからである。

本論文は $U(IV)$ と $U(VI)$ の間の電子移動反応に関する研究を取り扱ったものである。この反応は電子移動反応として注目されるばかりでなく、 ^{235}U を化学的に分離濃縮しようとする際に問題となる反応であると思われる。

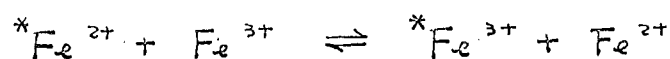
本論文は三つの章に分けられ、第一章においては本研究に関連して従来行われた研究の概要について、本研究が行われるにいたった経緯についても記述した。第二章は本論文の中心で実験結果の解析から、最も妥当と考えられる反応機構について論じた。第三章では反応に対する Fe^{3+} および Cu^{2+} の触媒作用について詳細に検討し、その反応機構に対する提案を行った。

第一章 序論

(1) 金属イオン間の電子移動反応の概要

金属のイオンの間で起る電子移動反応 (electron transfer reaction) は近年最も化学者の興味をひいた化学反応の一つである。

電子移動反応の中で従来最も良く研究された代表的なものでは Fe^{2+} と Fe^{3+} の反応で、この反応は次式で示される。



(* は放射性同位体で標識をつけたことを意味する)

この反応は一種類の元素の二つの酸化状態で起る電子交換反応 (electron exchange reaction) である。この反応の大きな特徴は反応の "stoichiometry" および反応による自由エネルギーの変化がないことである。従って、この反応を観測するためには、同位体によって酸化状態の一方を標識しなければならぬ。古くから二つの酸化状態を有する金属化合物の混合物またはその溶液は元の化合物のいずれよりもその色調が濃いことが経験的に知られており、上述の $Fe^{2+} - Fe^{3+}$ 溶液は一般に

深青色を呈する。このような色の変化が二つの酸化状態の間の電子交換反応によることは一応予想はされていたが、実験的に確かめることが出来なかったのは適当な(放射性)同位体が発見されず、標識することが出来なかったことが原因と考えられる。しかし、1920年、Hevesy と Zeichmeichster⁽¹⁾ によって Pb^{II} と Pb^{IV} の電子交換反応が放射性同位体 ^{210}Pb の使用によって発見されて以来、広範囲にわたる放射性同位元素の使用が可能になったこと、ならびに質量分析計により同位体比の測定が可能になったことにより、多くの電子交換反応の研究がなされて来た。

電子交換反応よりは、更に広い立場で電子移動反応に注目してみると、その間には根本的には何等の差異があるわけでは無い電子の移動を伴う反応として、次に示す Cr^{2+} と Co^{3+} の反応を例にとってみよう



この様な反応は古くから、分析化学や無機化学において、化学量論的に取り扱われて来たが、反応速度論的な研究が

活発になったのは 1950 年以後のことである。その原因として、これらの反応の多くが非常に迅速で、通常の方法では測定することが不可能に近かったことがあげられる。

しかし、近年反応速度の測定法におけるめざましい発展によって、ほとんどの場合、測定法におけるこれらの障害は克服されるようになった。

これらの測定方法は 流通法 (flow method), ^(2, 3) N.M.R., ⁽⁴⁾ E. S. R. ^(5, 6), 各種の緩和現象法 (temperature jump, pressure jump, 超音波法等) ^(7, 8) および 分光学的な方法 (spectroscopy) で、これらを併用することにより、現在では速度定数が $10^{10} \text{ l mole}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ にいたるあらゆる反応の測定が可能になった。

電子移動反応は、一般に 活性錯体 (activated complex) の性質によって、"outer-sphere" と "inner-sphere" 反応の二種類に分類されている。⁽⁹⁾

"outer-sphere" 反応では 反応する二つの金属イオンの配位圏がお互いに接触することなしに電子の移動が起り、一般に

この反応の速度は大きい。このことは、定性的には、
Frank-Condon の原理と適用することによって説明
することができる。

これに属する反応としては、 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ と $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ ⁽¹⁰⁾、
 $\text{Co}(\text{phen})_3^{2+}$ と $\text{Co}(\text{phen})_3^{3+}$ ⁽¹¹⁾、 IrCl_6^{3-} と IrCl_6^{2-} ⁽¹²⁾、 $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$
と $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ ⁽¹³⁾ および MnO_4^- と MnO_4^{2-} ⁽¹⁴⁾ などがあげ
られる。ここに示した実例からもわかるように、“outer-sphere”

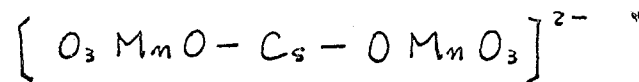
反応の大きな特徴は反応する二つの金属イオンに対する
配位子の配列が立体的によく似ていることである。

すなわち、“outer-sphere” 反応では、電子が移動する前後に
おいて、配位圏における変化が小さくなければならぬ。

しかし、見掛け上配位が似ている $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ と $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ のように
反応速度の小さい場合もある。 $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ と $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ の反応が
遅いのは、 Co-N 結合の強さか、 Co^{II} と Co^{III} では異なる
からである。 ⁽¹⁵⁾

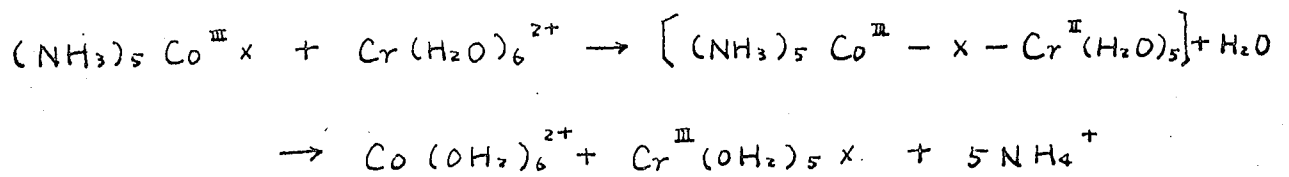
一方、 MnO_4^- と MnO_4^{2-} は、共に、配位子置換反応不活性で
あるが、電子交換反応は非常に速い。 ⁽¹⁶⁾ これは Mn-O 結合

の強さが似ているからである。この反応は Cs^+ のような陽イオンによって触媒効果を受けることが知られているが、活性錯体としては次のような構造が考えられている。⁽²⁾



活性錯体が陰イオンあるいは分子で架橋された構造である。ブリッジ構造をもつ反応は "inner-sphere" 反応と呼ばれている。この場合には、陰イオンあるいは分子の役割が重要で、反応速度がこれらの性質によって大きく影響を受けることが多い。

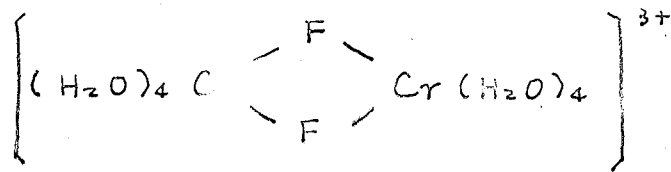
"inner-sphere" 反応の最も典型的な例は次に示す $Co^{III}(NH_3)_5X$ と $Cr(H_2O)_6^{2+}$ の反応である。



ここで、 X は陰イオンあるいは分子である。(例えば Cl^- ⁽¹⁷⁾, F^- ⁽¹⁷⁾, OH^- ⁽¹⁸⁾、あるいは H_2O ⁽¹⁸⁾ など)

Taube はこの反応が $-X-$ のブリッジ機構によって進行することを実験的に証明したが、⁽¹⁹⁾ これは電子移動反応に

二重ブリッジ機構がある。⁽²¹⁾



以上述べたように、電子の移動を考える場合に、

“outer-sphere” と “inner-sphere” に分類することは反応機構を知る上で極めて有効である。

しかし、 Cr^{II} と Co^{III} の反応のように、配位子置換反応が活性錯体の機構を決定するのに都合の良い場合はまれであって、多くの反応ではこのような条件は充てられず、

配位子の効果や活性化エントロピーを比較するなど、なんらかの方法によって活性錯体の構造を推定する外はない。

従って、今日でも電子移動反応の中には、“outer-sphere” あるいは “inner-sphere” のいずれにも決定されないものも少なくなく、多くの問題が将来に残されている。

本論文で扱おう $\text{U}(\text{IV})$ と $\text{U}(\text{VI})$ の交換反応もその一例である。

(2) 電子移動反応に関する理論

電子移動反応に関する理論的な取り扱いは、1952年、Libby⁽¹⁵⁾によって、Frank-Condonの原理を適用することによって説明されたのが最初である。すなわち、Libbyは電子の移動は“donor”と“acceptor”の配位場が似ている場合により容易になると考えた。同じ年にRandles⁽²²⁾によってもFrank-Condonの原理が電子移動反応に適用されることが報告された。

1954年、R.J. Marcus, Zwolinski および Eyring⁽²³⁾はトンネル効果を考慮して、電子移動の反応速度を理論的に計算した。この論文は理論的に厳密さを欠いているが、電子移動反応を定量的に扱った第一歩として高く評価されている。この理論の概要は次のようなものである。

反応する二つのイオンが互に接近したとき、原子間距離と分子のポテンシャルエネルギー および電子の座標と移動電子のポテンシャルエネルギーは次図で示される。

電子の移動は遷移状態の性質によって、次の二種類に分けられる。すなわち、一方は表(1-a)で示される反応で、ポテンシャルの幅が薄く、透過係数は1に近い。

この場合には、活性化エントロピー ΔS^\ddagger は正で、また二つのイオンを十分接近させるために大きな活性化エネルギーが必要である。

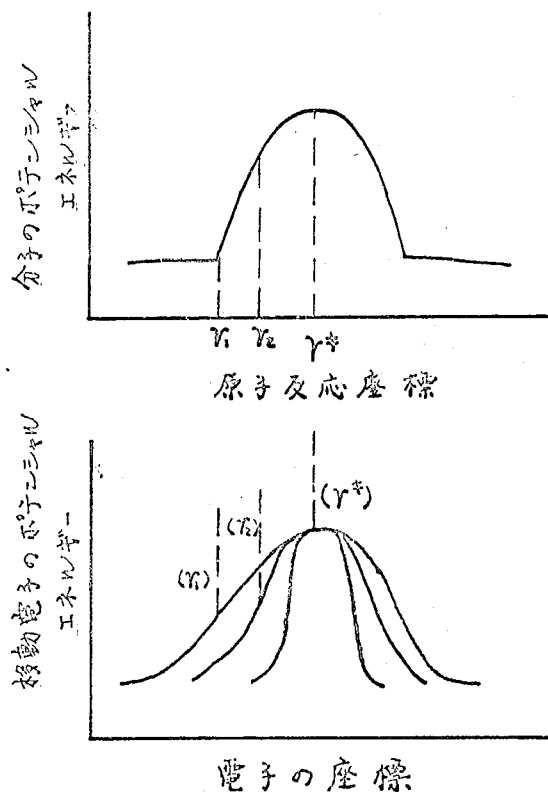


表 (1-a)

反応	ΔE_{exp} Kcal/mole	ΔS^\ddagger e. u.	ΔF^\ddagger Kcal/mole	文献
$Fe^{3+} - Np^{4+}$	35.0	51	19	(24)
$Fe^{3+} - \text{hydroquinoneion}$	20.2	53	3.8	(25)
$U^{4+} - UO_2^{2+}$	33.4	31	23.6	(26)
$Sm^{2+} - Sm^{4+}$	23.7	16	18.3	(27)
$Ce^{3+} - Ce^{4+}$	24.0	25	16.6	(28)

表 (1-b)

反応	ΔE_{exp} Kcal/mole	ΔS^\ddagger e.u.	ΔF^\ddagger Kcal/mole	K_e	文献
$Co(E_n)^{2+} - Co(E_n)^{3+}$	14.3	-33	23.5	7×10^{-8}	(29)
$Tl^+ - TlOH^{2+}$	14.7	-33	23.9	7×10^{-8}	(30)
$VOH^{2+} - VO^{2+}$	10.7	-24	17.2	6×10^{-6}	(31)
$Fe^{2+} - Fe^{3+}$	9.9	-25	16.7	4×10^{-6}	(32)
$Fe^{2+} - FeOH^{2+}$	7.4	-18	12.2	1×10^{-4}	(32)
$Fe^{2+} - FeCl^{2+}$	8.8	-24	15.3	6×10^{-6}	(32)
$Fe^{2+} - FeCl_2^+$	9.7	-20	15.1	5×10^{-5}	(32)

他方は表 (1-b) で示される反応で、ポテンシャルの幅が
 窄く K_e は 1 より小さい。この場合には ΔS^\ddagger は負で、

活性化エネルギーは表 (1-a) で示される反応におけるより
 も小さい。

K_e が 1 より小さい場合には、電子の移動は K_e と $e^{-\Delta F^\ddagger/RT}$
 の積が最大であるような遷移状態で最も迅速に起る。

K_e は三角型のポテンシャルを仮定すると、次の式で表わされる。

$$K_e = e^{w} \left[-\frac{\pi}{3\hbar} \gamma_{ab} [2m(V-w)] \right]$$

ここで、 V は電子のトンネル障壁の高さ、 w は電子の運動エネルギー、 γ_{ab} は tunneling distance、 m は電子の質量、 \hbar はプランクの定数である。

また、活性化の自由エネルギー、 ΔF^\ddagger は、

$$\Delta F^\ddagger = \Delta F_r^\ddagger + \Delta F_{e.s}^\ddagger$$

ここで、 $\Delta F_{e.s}^\ddagger$ は静電的相互作用による自由エネルギーで、

$$\Delta F_{e.s}^\ddagger = \frac{e^2 n_a n_b}{D \gamma_{ab}}$$

n_a, n_b はイオンの電荷、 D は溶媒の透電率である。

ΔF_r^\ddagger は配位子の再配列のエネルギーで、これを求めることは非常に困難である。 ΔF_r^\ddagger を適当に仮定すれば、比速度定数 k' は Eyring の式

$$k' = K_e \cdot \frac{k_b T}{\hbar} e^{-\Delta F^\ddagger / RT}$$

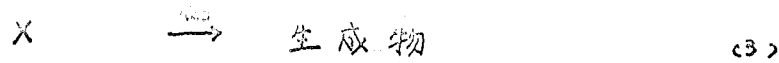
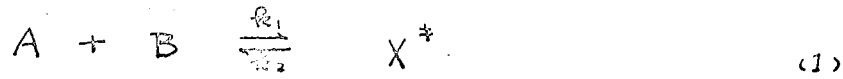
から計算することができ。この式で k_b はボルツマン定数である。しかし、この理論では K_e の計算がかならずしも正確でなく、また中性分子や反対符号のイオンの反応を取り扱え

ないという欠陥がある。

ト-ネの発見を考慮した理論は同じ年に Weis⁽³³⁾ によって、また 1959年には Laidler と Sacher によって報告されている。⁽³⁴⁾ その後、Hush の電極反応における理論⁽³⁵⁾、Dogonadze と Chizmadzhev の量子力学的理論⁽³⁶⁾ など電子移動反応に関する理論は極めて多いが、その中で最も注目されるのは、R.A. Marcus の一連の報告である。⁽³⁷⁾ 以下 Marcus の理論の概要を示す。

活性錯体において、反応する二つの粒子の電子軌道がほとんどかさならない場合*、仮説的な系の熱力学的状態 X^* および X を考えることができる。 X^* および X は中間状態と呼ばれ、電子配列は異なるが、原子配列は同じ状態である。反応粒子 A および B における電子の移動は次の (1)~(3) 式で示される。

* このような場合には、活性錯体における電子の波動関数 ϕ は反応系における波動関数 ϕ_x^* と生成系における波動関数 ϕ_x の線形結合、すなわち $\phi_x + c\phi_x^*$ で表わされる。



ここで、全体の速度定数 k_{bc} は、

$$k_{bc} \cong k_1$$

k_1 に対する理論式は次の式で表わされる。

$$k_1 = Z e^{-\Delta F^*/RT} \quad (4)$$

ここで、 Z は衝突頻度で、均一反応では $\sim 10^{11} \text{ l mole}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ の値をもつ。また、 ΔF^* は、

$$\Delta F^* = F^* - W_{iso}^* \quad (5)$$

W_{iso}^* は誘電媒体中で反応粒子が完全に離れている状態から活性錯体を形成するまでの仕事量である。

F^* は X^* における静電的な自由エネルギーで、 X^* の分極を考慮した場合、次の式で表わされる。^(28a)

$$F^* = \frac{1}{2} \int \left\{ \frac{E_c^2}{4\pi} - P_c^* \cdot E_c^* + P_u^* \cdot \left(\frac{P_u^*}{\alpha_u} - E^* \right) \right\} dV \quad (6)$$

P^* は活性錯体における全分極で、E-type (IP_E) および

U-type (Pu) ^(28d) と呼ばれる二つの分極の和である。

E_{cr} は電界の強さ。 E_c は分極糸の電荷によって作られる電界と平衡でなるとき、次のように定義される。

$$E_{cr} = -\nabla_{r'} \left\{ \int \frac{\rho(r) dV}{|r-r'|} + \int \frac{\sigma(r) ds}{|r-r'|} \right\} \quad (7)$$

$\rho(r)$ および $\sigma(r)$ は糸における体積および表面電気密度である。

$\nabla_{r'}$ は r' の座標に関する微分を表わす。

ΔF^* に対する最終的公式は、

$$\begin{aligned} \Delta F^* &= F^* - W_{iso}^* \\ &= \frac{e_1^* e_2^*}{R D_s} + m^2 \cdot n^2 e^2 \left(\frac{1}{2a_1} + \frac{1}{2a_2} - \frac{1}{R} \right) \left(\frac{1}{D_{op}} - \frac{1}{D_s} \right) \end{aligned} \quad (8)$$

ただし、 $-(2m+1)\lambda = \Delta F^0 + W + W_{iso}^*$

$$\lambda = n^2 e^2 \left(\frac{1}{2a_1} + \frac{1}{2a_2} - \frac{1}{R} \right) \left(\frac{1}{D_{op}} - \frac{1}{D_s} \right)$$

W = 二つの生成体を完全に離れているところから 活性

錯体 X を形成させるのに必要な仕事量

n = 電子の数, a_1, a_2 = 反応体の半径

R = $a_1 + a_2$, e_1^*, e_2^* = X^* における反応体の電荷

D_s = static dielectric constant

D_{op} = optical dielectric constant

$$\Delta F^{\circ} = -RT \ln K, \quad K = \text{平衡定数}$$

(4), (8) 式から反応速度を理論的に計算することが可能である。
しかし、この場合、最初に示した X^{\ddagger} および X における仮定が十分果たされなければならぬ。

さらに、

$$Ox_1 + Red_2 = Red_1 + Ox_2 \quad (9)$$

で示される反応に關しては、(8) 式から次に示す近似式が導入された。⁽³⁷⁾

$$k_{12} \cong \sqrt{k_{11} \cdot k_{22} \cdot K_{12} \cdot f} \quad (10)$$

ただし、
$$\log f = \frac{(\log K_{12})^2}{4 \log (k_1 k_2 / Z^2)}$$

k_{12} , K_{12} = (10) 式の反応における速度定数と平衡定数

k_{11} , k_{22} = Ox および Red における電子交換反応の速度定数。

"outer-sphere" 反応において、(10) 式から計算された結果が実測値とよく一致している (表 2) ことは、極めて

變味深 v_0 .

表 2

	$k_{12}(\text{obs}) \text{ M}^{-1}\text{sec}^{-1}$	$k_{12}(\text{cal}) \text{ M}^{-1}\text{sec}^{-1}$
$\text{IrCl}_6^{2-} - \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	3.8×10^5	5.7×10^5
$\text{IrCl}_6^{2-} - \text{Mo}(\text{CN})_8^{4-}$	1.9×10^6	1.0×10^6
$\text{Mo}(\text{CN})_8^{3-} - \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	3.0×10^4	2.7×10^4
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} - \text{W}(\text{CN})_8^{4-}$	4.3×10^4	5.1×10^4
$\text{Mo}(\text{CN})_8^{3-} - \text{W}(\text{CN})_8^{4-}$	5.0×10^6	1.7×10^7

文 献

- (1) Hevesy and Zeichmeister, *Z. Electrochem.*, 26, 151 (1920)
- (2) Sheppard and Wahl, *J. Am. Chem. Soc.*, 79, 1020 (1957)
- (3) Gordon and Wahl, *ibid.*, 80, 273 (1958)
- (4) McConnell and Weaver, *J. Chem. Phys.*, 25, 307 (1956)
- (5) Ward and Weissman, *J. Am. Chem. Soc.*, 79, 2086 (1957)
- (6) Adam and Weissman, *ibid.*, 80, 1518 (1958)
- (7) Diebler, *Z. Elektrochem.*, 64, 128 (1960)
- (8) G. Czerninski and M. Eigen, *Z. Elektrochem.*, 63, 652 (1959)
- (9) H. Taube "Advances in Inorganic Chemistry and Radio Chemistry" Academic Press, New York, (1959)
- (10) Deck and Wahl, *J. Am. Chem. Soc.*, 76, 4054 (1954)
- (11) Baker, Basolo and Neumann, *J. Phys. Chem.*, 63, 371 (1959)
- (12) Sloth and Garner, *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 1440 (1955)
- (13) Stranks, *Discuss. Faraday Soc.*, 29, 73 (1960)
- (14) Bonner and Hunt, *J. Am. Chem. Soc.*, 74, 1886 (1952)
- (15) Libby, *J. Phys. Chem.*, 56, 863 (1952)
- (16) M. C. R. Symons, *J. Chem. Soc.*, 36, 76 (1954)

- (17) Ogard and Taube, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 4084 (1958)
- (18) Zwickel and Taube, *ibid.*, 81, 1288 (1959)
- (19) (a) H. Taube, H. Myero, and R.L. Rich
J. Amer. Chem. Soc., 75, 4118 (1953)
- (b) H. Taube and H. Myers, *ibid.*, 76, 2103 (1954)
- (c) R. K. Murmann, H. Taube and F.A. Posey, *ibid.*, 79, 262 (1957)
- (20) (a) Fraser, Sebera and Taube, *ibid.*, 81, 1906 (1959)
- (b) Fraser and Taube, *ibid.*, 81, 5010 (1959)
- (21) Carpenter, Ford-Smith, Bell and Dodson
Discuss, Faraday Soc., 29, 92 (1960)
- (22) J.E.B. Randles, *Trans. Faraday Soc.*, 48, 828 (1952)
- (23) R.J. Marcus, B.J. Zwolinski and H. Eyring,
J. Phys. Chem., 58, 432 (1954)
- (24) J. R. Huizenga and L.B. Magnusson, *J. Am. Chem. Soc.*,
73, 3202 (1951)
- (25) J. H. Baxendale, H.R. Hardy and L.H. Sutcliffe
Trans. Faraday Soc., 47, 963 (1951)
- (26) E. Rona, *J. Am. Chem. Soc.*, 72, 4950 (1951)
- (27) E. G. Meyer and M. Kahn, *ibid.*, 73, 4950 (1951)
- (28) J. W. Gryder and R. W. Dodson, *ibid.*, 73, 2890 (1951)

- (29) W. B. Lewis, C. D. Coryell and J. W. Irvine, *J. Chem. Soc.*,
Suppl. Issue No. 2, 5386 (1949)
- (30) G. Harbottle and R. W. Dodson, *J. Amer. Chem. Soc.*,
73, 2442 (1951)
- (31) S. C. Furman and C. S. Garner, *ibid.*, 74, 2333 (1952)
- (32) J. Silverman and R. W. Dodson, *J. Phys. Chem.*,
56, 846, (1952)
- (33) J. Weiss, *Proc. Roy. Soc.*, A 222, 128 (1954)
- (34) K. J. Laidler, *Can. J. Chem.*, 37, 155 (1959)
- (35) (a) N. S. Hush, *J. Chem. Phys.*, 28, 962 (1958)
- (b) *Z. Elektrochem.*, 61, 734 (1957)
- (c) *Trans. Faraday Soc.*, 57, 557 (1961)
- (36) (a) V. G. Levich and R. R. Dogonadze, *Doklady Akad. Nauk SSSR*, 124, 123 (1959);
Proc. Acad. Sci. USSR, Phys. Chem. Sect.,
English Transl. 124, 119 (1960)
- (b) V. G. Levich and R. R. Dogonadze, *Doklady Akad. Nauk SSSR*, 133, 158 (1960); *Proc. Acad. Sci. USSR, Phys. Chem. Sect.*, English Transl. 133, 591 (1960)
- (b') *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, 26, 193 (1961)
Transl., Boshko, Univ of Ottawa, Ontario

- (37) (a) R. A. Marcus J. Chem. Phys., 24, 966 (1956)
- (b) " ibid., 26, 867 (1957)
- (c) " ibid., 26, 872 (1957)
- (d) " ibid., 24, 979 (1956)
- (e) " Cana. J. Chem., 37, 155 (1959)
- (f) " J. Phys. Chem., 67, 853 (1963)
- (g) " Discussions Faraday Soc., 29, 21 (1960)
- (h) " Ann. Rev. Phys. Chem., 15, 155 (1964)
- (i) " "Exchange reactions" proceedings of
the symposium on exchange reactions.
(1965) P. 1
- (38) N. Sutin, ibid., (1965) P. 7

第二章 U(IV) と U(VI) の間の電子移動反応

(1) 序論

U(IV) と U(VI) の電子移動反応に関してはマンハッタン計画当時⁽¹⁾ から今日にいたるまで多くの研究が報告されている。

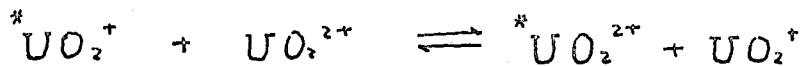
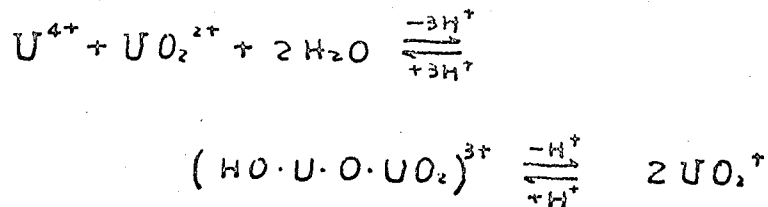
すなわち、King⁽²⁾、Betts⁽²⁾ および Roma⁽³⁾ による初期の研究、Amis などによる有機溶媒中における研究⁽⁴⁾、Masters などによる過塩素酸溶液中における研究⁽⁵⁾、Grimberg と Bykhouskii⁽⁶⁾ および Brubaker⁽⁷⁾ などによる有機酸溶液中における研究、Bäcman による硫酸溶液中における研究⁽⁸⁾ および著者などによる濃塩酸溶液中における研究である。⁽⁹⁾

しかし、いずれの反応系においても反応機構に対する明確な結論は得られていない。これは反応機構の解析上の複雑さによるものであるが、その第一の原因としては U(IV) と U(VI) の間に不安定な酸化状態 U(V) が存在するため、反応は U(V) を中間体とする一電子移動か、あるいは、U(IV) と U(VI) の間の二電子移動かという問題を含んでいる。

ことである。

また、U(IV)とU(V)の各種の錯体に関して熱力学的な数値が不足していることや U^{4+} と UO_2^{2+} における立体的な障害も反応機構の解析を複雑にしている。

Masters と Schwartz は U(V) を中間体とする次のような機構を考えた。⁽⁵⁾

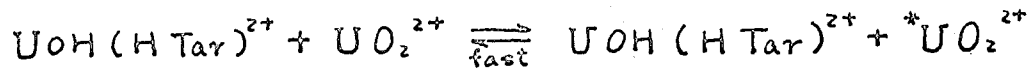
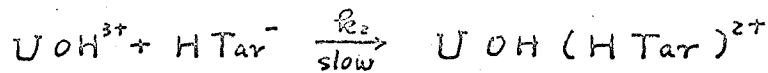
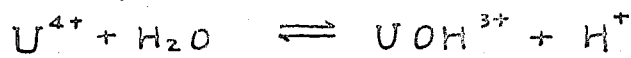


U(V) を中間体とする機構は他に Grinberg と Bykhouskii⁽⁶⁾ および Büchman⁽⁸⁾ によっても報告されている。

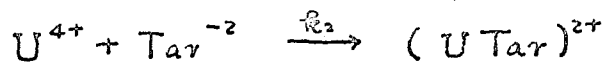
これと類似した機構が Np^{4+} と NpO_2^{2+} の交換反応において報告されているが、⁽¹⁰⁾ $Np(V)$ に比較して U(V) がはるかに不安定であることに問題がある。実際にポラログラフィーの測定によると、U(V) が比較的安定であるのは、イオン強度が2の近辺に限られた範囲である。⁽¹¹⁾

一方、Brubaker などは硝酸溶液中で次のような

反応機構を報告している。^(7b)



または、



この機構によれば^{*}は電子移動の交換反応であるが、U(V)を中間体とする機構も否定できないことが記されている。

Amis などは水-メタノールおよび水-エタノール系で実験した。⁽⁴⁾

これによるとメタノールおよびエタノールが60~70%で反応速度が最大になることが示されている。しかし、活性錯体の構造は明らかにされていない。

本論文は濃塩酸溶液中における研究である。

論文の中心は当然、反応機構の解析、特に活性錯体の構造を解明することにある。

(2) 実験方法

(i) 試薬

(a) U(VI) 溶液

市販の硝酸ウラニル および 酢酸ウラニル (横浜化学 K.K. 製で ^{235}U の存在比はそれぞれ 0.29 および 0.45% の劣化ウラン) を使用した。ウランの精製はエーテル抽出法によった。この方法は硝酸ウラニルと硝酸アンモニウムとの混合溶液をエーテルで抽出し、次にエーテル相に抽出された硝酸ウラニルを蒸留水で逆抽出する。この操作をさらに 2 回くりかえした。エーテルは市販の特級エーテルを蒸留して使用した。精製した硝酸ウラニルは陽イオン交換樹脂 (Dowex-50) を用いて塩化ウラニルとした。U(VI) の濃度は、重鉍アマルガムで塩化ウラニルを還元して塩化ウラナスとした後、重クロム酸カリウムによる酸化還元滴定で定量した。重鉍アマルガムによる還元は塩化ウラニル溶液を粒状の重鉍アマルガムを充填した内径 2 cm、高さ 20 cm のカラムに通すことによつておこなった。塩化ウラニルの濃度は

過酸化水素で発色し、比色法で定量しても良い結果が得られた。

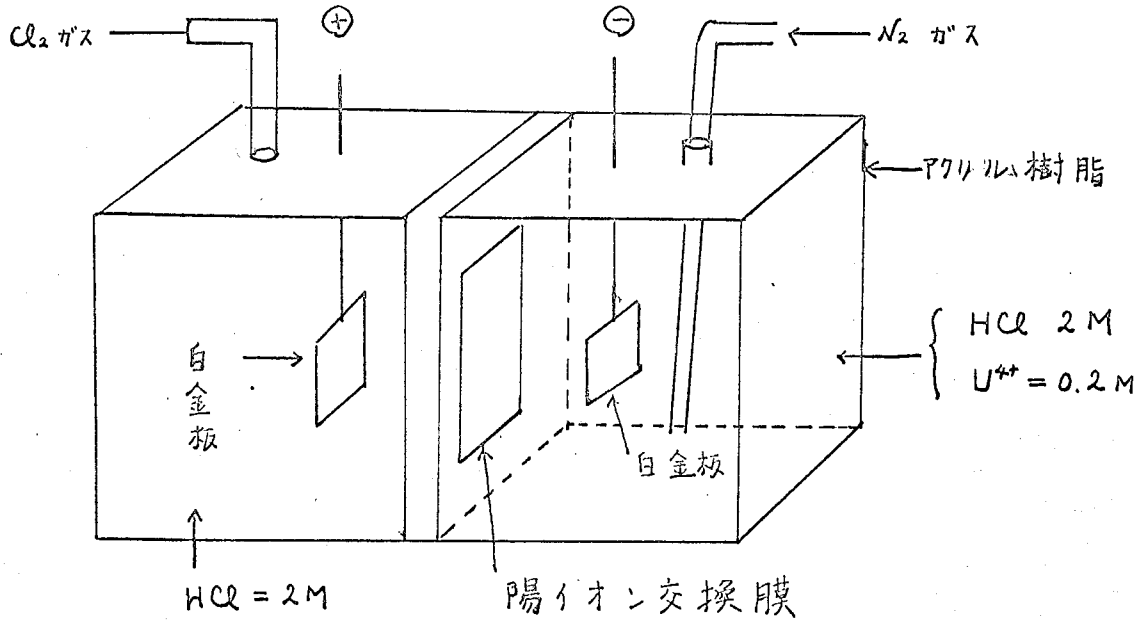
(b) U(IV) 溶液

原子燃料公社製の高純度金属ウラン (^{235}U の同位体存在比は 0.72%) を使用した。金属ウランをエタール、水の順で良く洗った後、冷水で冷却しなから硝酸に溶解し、得られたウラン溶液を塩化ウラニルの精製の場合と全く同様の操作で、エーテル抽出により精製した。得られた硝酸ウラニルは前述の方法と同様に、イオン交換樹脂を用いて塩化ウラニルに転換した。

次に、この塩化ウラニル溶液を電解還元装置によって還元して塩化ウラナス溶液とした。このさい、隔膜には錫イオン交換膜を、電極には陰極、陽極共に白金電極を使用した。印加電圧は 4~6 ボルトで、電流は 1A に保ち窒素ガスを通じながら電解還元した。

U(IV) の濃度は重クロム酸カリウムによる酸化還元滴定で定量した。

電解還元装置



(C) その他の試薬

蒸留水はすべてイオン交換樹脂層を通して得られた脱イオン水を蒸留したものを使用した。

塩酸は市販の特級塩酸を蒸留し、 $6M$ 以上の高濃度のものは塩化水素ガスを塩酸に吸収させて得た。酸の濃度は標準アルカリ ($0.1N NaOH$) による中和滴定で定量した。

(ii) 反応速度の測定

反応は $U(IV)$ 溶液 (天然ウラン) と $U(VI)$ 溶液 (劣化ウラン) を反応容器の中で混合した瞬間から開始する。混合する $U(IV)$ および $U(VI)$ の溶液の量は共に $10ml$ で、混合した直後に反応溶液を十分かき混ぜた。(電子交換反応では反応による熱および濃度の変化は小さいから、以後のかき混ぜは不密である。) 反応容器内の空気は酸素による $U(IV)$ の酸化を防ぐため、窒素によって置換した。また光の影響を無視できるように、外部からの光は完全にシャ断し、反応容器を恒温槽 ($\pm 0.01^\circ C$) に浸漬した。

適当な時間ごとに反応溶液の一部を採取し、蒸留水で

希釈して 4N の塩酸溶液とした。(後に示すように、4N の塩酸溶液では反応はほとんど停止する。)

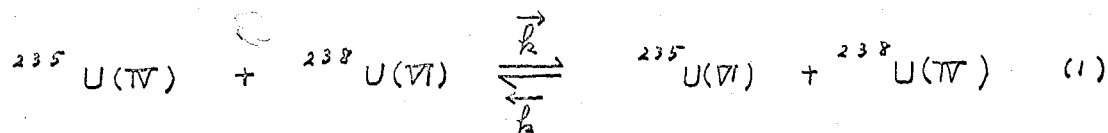
次にこの溶液を 20% の T.O.A (tri-*n*-octylamine) のベンゼン溶液で振とうし、U(IV) と U(VI) の分離を行った。T.O.A. による抽出によって U(IV) は水溶液相にとどまり、U(VI) は有機相に抽出される。

T.O.A. による抽出は 2 回おこなった。さらに水溶液相を塩素酸にした陰イオン交換樹脂 (Dowex 1 × 8) に通すことにより、水溶液相に残留した微量の U(VI) を完全に除去した。

このようにして反応溶液から分離した U(IV) の溶液には微量の不揮発性の有機物が溶解している。これは質量分析計によってウランの同位体比を測定する際に、分解能を非常に悪くする。このため U(IV) 試料を 800~1000°C に熱して、 U_3O_8 とし、これらの有機物の不純物を完全に燃焼除去した。 U_3O_8 は塩酸で溶かして UO_2Cl_2 とし、蒸発乾固して最終的な質量分析計の試料とした。質量分析計はアトラス CH-4 型を使用し、熱イオン化法によって ^{235}U と ^{238}U の同位体比を測定し、この結果から計算によって反応速度を求めた。

(3) 結果および考察

$^{235}\text{U}(\text{IV})$ と $^{238}\text{U}(\text{VI})$ の向の交換反応は、形式的には次の様に書くことが出来る。



(1) の反応におけるみかけの反応速度、 R は通常次の式で表わされる。(12)

$$R = \vec{R} [\text{U}(\text{IV})] [\text{U}(\text{VI})] = \overleftarrow{R} [\text{U}(\text{VI})] [\text{U}(\text{IV})] = - \frac{[\text{U}(\text{IV})] [\text{U}(\text{VI})]}{[\text{U}(\text{IV})] + [\text{U}(\text{VI})]} \cdot \ln(1-F) / t \quad (2)$$

ここで、 k は二次の速度定数と呼ばれ、 t は反応時間と、 $[\text{U}(\text{IV})]$ および $[\text{U}(\text{VI})]$ は $\text{U}(\text{IV})$, $\text{U}(\text{VI})$ の全濃を表わす。

$$[\text{U}(\text{IV})] = [^5\text{U}(\text{IV})] + [^8\text{U}(\text{IV})]^*$$

$$[\text{U}(\text{VI})] = [^5\text{U}(\text{VI})] + [^8\text{U}(\text{VI})]$$

F は次の式で定義される。

$$F = \frac{f(\text{IV}) - f_0(\text{IV})}{f_\infty(\text{IV}) - f_0(\text{IV})} \quad (3)$$

ここで、 $f(\text{IV})$ は反応時間、 t において $\text{U}(\text{IV})$ 中に存在する $^5\text{U}(\text{IV})$ の同位体フラクション、 $f_0(\text{IV})$ および $f_\infty(\text{IV})$ は反応前と反応が完全に平衡に達したときの $^5\text{U}(\text{IV})$ の同位体フラクションである。

* ^{235}U および ^{238}U は以後、 ^5U および ^8U と書く。

(表-1) に高濃度の塩酸溶液中における R の測定値を示した。

(表-1) には、また、従来から研究されている酸濃度の低い場合の測定値と著者の測定値と比較するために記載した。^(7b)

(表-1) で明らかに、反応は酸濃度の低いところと 6M 以上の高いところで起り、中間の酸濃度ではほとんど起らない。

しかも、酸濃度の低い場合と高い場合の二つの反応系と比較すると反応速度に対する酸濃度の効果は全く異なる。

すなわち、酸濃度の低い反応系では、反応は H^+ によって抑制作用を受けるが、濃塩酸溶液中では、反応は酸によって促進される。この事実から、やはり二つの反応系では、全く異なった反応機構が予想される。(表-2) には、 $[U(IV)]$ および $[U(VI)]$ を変化させた場合の二次の速度定数、 k_2 の測定値を示した。

これによると、二次反応の速度定数、 k_2 の値は $[U(IV)]$ および $[U(VI)]$ には依存しない。すなわち、 $U(IV)$ と $U(VI)$ 間の電子移動反応の速度は $[U(IV)]$ および $[U(VI)]$ によって与えられる一次である。

一般に反応速度は溶液のイオン強度に依存するが、(表-3) は HCl , $LiCl$ および $HClO_4$ によって全体のイオン濃度を 8M に保った場合の k_2 の測定値である。

TOKYO KOGYO DAIGAKU

(TOKYO INSTITUTE OF TECHNOLOGY)

3-39-1, HONKAI, SINGAPORE

Table 1

Exchange rates for the U(IV)-U(VI) electron exchange reaction
in hydrochloric acids solution (9a)

<u>HCl (M)</u>	<u>Temp. (°C)</u>	<u>R (M min⁻¹)</u>
2	50	6.6×10^{-7}
2	70	6.6×10^{-6}
4	70	
6	50	4.2×10^{-6}
6	70	5.2×10^{-5}
8	50	9.8×10^{-5}
8	70	1.2×10^{-3}
10	50	8.7×10^{-4}
10	70	7.0×10^{-2}

The Values at low acidities obtained by Bensen and Brubaker (7b)

<u>H⁺ (M)</u>	<u>Temp. (°C)</u>	<u>R (M min⁻¹)</u>
0.110	25	2.89×10^{-5}
0.141	25	1.83×10^{-5}
0.282	25	1.25×10^{-6}

Table 2

Values of second order rate constants at 30°C.

HCl = 8.00M

<u>U(IV)</u> <u>M</u>	<u>U(VI)</u> <u>M</u>	<u>k</u> <u>M⁻¹ min⁻¹</u>
0.0272	0.0265	1.8×10^{-3}
0.0346	0.0983	1.6×10^{-3}
0.0127	0.0983	1.5×10^{-3}
0.0346	0.0257	1.6×10^{-3}

(表-3)において注目すべきことは、8Mの HClO_4 溶液では、反応速度の測定が不可能なほどに、反応が遅いということである。

もし、この交換反応において、 H^+ が主要な役割を果たしているならば、8M HClO_4 溶液中での反応は8M HCl 溶液中におけるよりも速く進むであろうと期待される。

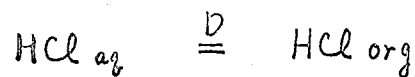
過塩素酸溶液中においては反応が全く起らないことから、反応速度に対する塩酸の大きな効果は主に Cl^- によるもので、 H^+ の効果は小さいものと考えられる。この点、高濃度塩酸溶液中における $\text{U(IV)}-\text{U(VI)}$ 交換反応は低濃度の酸溶液中の交換反応と全く異質のもので、後者は、 H^+ が主要な役割を演じ、この H^+ の供給源としての酸の種類には余り関係がない。

近年、Nord等によって、 Cl^- による同じような効果が $\text{Tl(I)}-\text{Tl(III)}$ の交換反応について報告されている。⁽¹³⁾

次に、(表-3)に注目すると、一定イオン強度において、 HCl と LiCl との交換反応に対する効果にかなりの相違があることが明らかである。これは、単に交換反応が Cl^- の濃度によって促進されるのではなく、非解離の塩化水素が関与していることを示すものと思われ。

6N以上の高濃度の塩酸においては、非解離のHClが分子として存在することが考えられるが、HCl、LiClおよびHClO₄の混合溶液中の非解離のHClの濃度は、熱力学的な数値が不足しているために、計算によって求めることは、今の所、困難である。

一般に、非解離性の分子は非極性溶媒に溶解し易いので、若者は極性の小さな有機溶媒によって、混合溶液中の非解離のHClを抽出することにより、その相対的な濃度を求めることにした。極性の小さな有機溶媒としては、ベンゼンを使用した。濃塩酸溶液とベンゼンの二相間では、非解離のHClは次のような分配平衡にある。



H⁺はほとんどベンゼン相には抽出されないから、ベンゼンに抽出された酸濃度を定量することにより、水相と平衡にある非解離のHClの濃度を求めることができる。

この様にして求めた非解離のHClの相対的な濃度を(表-4)に示した。

* 分配比、Dが未知であるから非解離のHClの絶対濃度はわからない。

TOKYO KOGYO DAIGAKU

(TOKYO INSTITUTE OF TECHNOLOGY)

O-OKAYAMA, MEGURO-KU, TOKYO, JAPAN

Table 3

U(IV)-U(VI) electron exchange rates constants

at various acid concentrations at 50°C

<u>HCl</u> <u>M</u>	<u>LiCl</u> <u>M</u>	<u>HClO₄</u> <u>M</u>	<u>k</u> <u>M⁻¹ min⁻¹</u>
8	0	0	4.8×10^{-2}
6	2	0	4.3×10^{-2}
4	4	0	1.8×10^{-2}
6	0	2	7.8×10^{-2}
0	0	8	-----

Table 4

The amounts of acid extracted in benzene.

Concentration of acid in aqueous phase

Concentration of acid in organic phase

<u>HCl</u> <u>M</u>	<u>LiCl</u> <u>M</u>	<u>HClO₄</u> <u>M</u>	<u>M</u>
8	0	0	0.0027
6	2	0	0.0019
4	4	0	0.0013
6	0	2	0.0036
4	0	4	0.0059

Table 5

Effect of deuterium concentration on the rate of reaction at 30°C.

Cl⁻ = 8.00M

<u>Deuterium</u> <u>(%)</u>	<u>k</u> <u>M⁻¹ min⁻¹</u>
0	1.8×10^{-3}
35	2.2×10^{-3}
75	2.6×10^{-3}

(表-4) と (表-3) を対比させると、非解離の HCl の濃度と反応速度との関係が定量的に説明できる。さらに、非解離の HCl の依存性についてはもう一つの実験的証明を試みた。

すなわち、水溶液中での電解質の解離を妨げるような極性の小さな有機溶媒との混合溶液における反応速度を測定した。

本実験では U(IV) の還元性を考慮して、有機溶媒としてアセトンおよびジオキサンを選び、これら溶媒と塩酸との混合溶液中における交換反応速度を求めた。結果を(表-6)に示す。

(表-2) の結果と比較すると反応速度が増加しているのが明らかである。このことは一方では錯体の安定度が増大した結果によるものと思われるが、他方では HCl の解離が減少した結果とも考えられる。

以上の結果から、U(IV) と U(VI) の間の電子移動反応における活性錯体は U(IV)、U(VI) の塩素錯体および非解離の HCl によって形成されるものと思われる。このことは定性的に U^{4+} と UO_2^{2+} の反応を考えた場合、二つのイオンが大きな同符号の電荷をもちいるため、接近して活性錯体を形成するには大きな静電的斥力を受けなければならない。したがって、U(IV) および U(VI) における塩素錯体形成は少なくともこの様な静電的斥

TOKYO KOGYO DAIGAKU

(TOKYO INSTITUTE OF TECHNOLOGY)

3-26-65 OKAYAMA, MEGURO-KU, TOKYO, JAPAN

Table 6

Values of k in different solvents at 30°C

HCl = 8M

<u>Solvent</u>	<u>M⁻¹ k min⁻¹</u>
Acetone (17%)	2.6 × 10 ⁻³
Dioxane (17%)	2.5 × 10 ⁻³

Table 7

Energy, enthalpy, entropy and free energy of activation in 8M HCl

<u>ΔE</u> Kcal M ⁻¹	<u>ΔH</u> Kcal M ⁻¹	<u>ΔS</u> e.u.	<u>ΔF</u> Kcal M ⁻¹
32.2	31.6	25.5	24.0

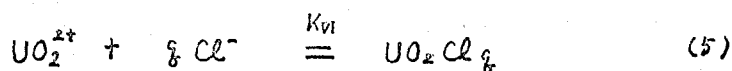
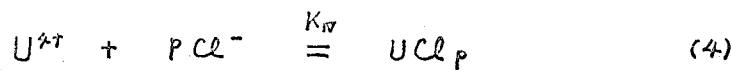
反応を弱める効果をもっと思われる。

Nord 等は $Tl(I) - Tl(III)$ の換り態において、⁽¹³⁾ $Tl(I)$ および $Tl(III)$ の塩素錯体の安定度定数を用いて、反応に関係すると思われる錯体の組成を計算で求めた。

しかし、ウランの場合には、塩素錯体に関する安定度定数のデータは十分でなく、この様な解析法は殆んど不可能である。

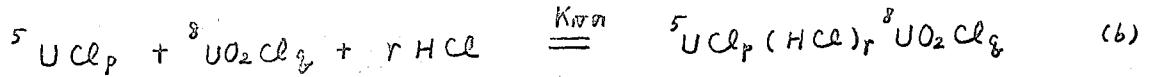
したがって、著者は以下に示す方法により反応機構を解析することにした。

いま、活性錯体を形成する $U(IV)$ および $U(VI)$ の塩素錯体を UCl_p^{4-p} および $UO_2Cl_q^{2-q}$ (以後、錯体の電荷は省略する) とすると、錯形成反応は次式で示す。



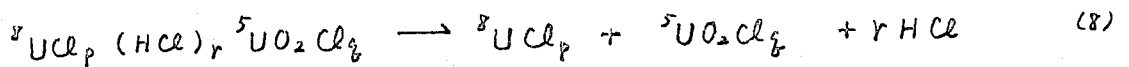
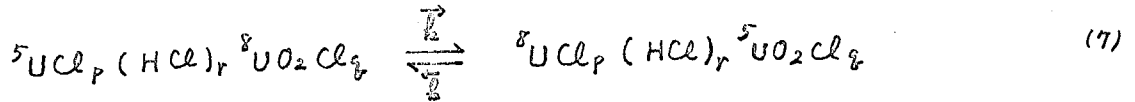
ここで、 K_{IV} 、 K_{VI} は UCl_p および UO_2Cl_q の安定度定数である。活性錯体には UCl_p と UO_2Cl_q の他に、上述の非解離の HCl が含まれていると考えられるから、次のような活性錯体の形成反応が考えられる。

(40)



ここで、 K_{UV} は 活性錯体の安定度定数である。

${}^5\text{U(IV)}$ と ${}^8\text{U(VI)}$ の間の交換過程は次の (7), (8) 式で表わされる。



(7) 式は 活性錯体における U(IV) と U(VI) の電子交換反応で、 \bar{k}_1 , \bar{k}_2

はそれぞれ、正、逆反応の速度定数である。(4), (5) および (6) における

平衡はいずれも迅速であると思われ、 ${}^5\text{U(IV)}$ と ${}^8\text{U(VI)}$ が交換

する速度、すなわち、電子交換反応の速度は次の式で表わされる。

$$-\frac{d[{}^5\text{U(IV)}]}{dt} = \bar{k}_2 [{}^5\text{UCl}_p(\text{HCl})_r {}^8\text{UO}_2\text{Cl}_q] - \bar{k}_1 [{}^8\text{UCl}_p(\text{HCl})_r {}^5\text{UO}_2\text{Cl}_q] \quad (9)$$

(9) 式において、 $\bar{k}_2 \approx \bar{k}_1$ であるから、安定度定数、 K_U , K_V および K_{UV}

K_U , K_V を代入すると、次の式に変形される。

$$-\frac{d[{}^5\text{U(IV)}]}{dt} = \bar{k}_2 \cdot K_U \cdot K_V \cdot K_{UV} \cdot [\text{Cl}^-]^{p+q} \cdot [\text{HCl}]^r \times \left\{ [{}^5\text{U}^{4+}][{}^8\text{UO}_2^{2+}] - [{}^8\text{U}^{4+}][{}^5\text{UO}_2^{2+}] \right\} \quad (10)$$

ここで、 $[\text{U}^{4+}]$ および $[\text{UO}_2^{2+}]$ は錯体を形成しないうちで溶液中に

* 同位体効果を見れば近似的に等しくなる。

存在する、いわゆる、free ion のと水に溶けた全濃度、すなわち、 $[{}^5\text{U}^{4+}] + [{}^8\text{U}^{4+}]$ 、 $[{}^5\text{UO}_2^{2+}] + [{}^8\text{UO}_2^{2+}]$ を表わし、 $[\text{HCl}]$ は非解離の HCl の濃度を示す。また、 $f(\text{IV})$ および $f(\text{VI})$ は次の様に定義される。

$$f(\text{IV}) = [{}^5\text{U}(\text{IV})] / [\text{U}(\text{IV})] = [{}^5\text{U}^{4+}] / [\text{U}^{4+}]$$

$$f(\text{VI}) = [{}^5\text{U}(\text{VI})] / [\text{U}(\text{VI})] = [{}^5\text{UO}_2^{2+}] / [\text{UO}_2^{2+}]$$

したがって、

$$[{}^5\text{U}^{4+}][{}^8\text{UO}_2^{2+}] = [\text{U}^{4+}][\text{UO}_2^{2+}] f(\text{IV}) (1 - f(\text{VI})) \quad (11)$$

$$[{}^8\text{U}^{4+}][{}^5\text{UO}_2^{2+}] = [\text{U}^{4+}][\text{UO}_2^{2+}] f(\text{VI}) (1 - f(\text{IV})) \quad (12)$$

(11)、(12) を (10) 式に代入すると次式が得られる。

$$-\frac{df(\text{IV})}{dt} = \vec{k}_2 \cdot K_{\text{IV}} \cdot K_{\text{VI}} \cdot K_{\text{IVVI}} \cdot [\text{Cl}^-]^{p+q} [\text{HCl}]^r [\text{U}^{4+}][\text{UO}_2^{2+}] \\ \times [\text{U}(\text{IV})]^{-1} (f(\text{IV}) - f(\text{VI})) \quad (13)$$

(13) 式を積分すると、

$$\ln(1 - F) = -\vec{k}_2 \cdot K_{\text{IV}} \cdot K_{\text{VI}} \cdot K_{\text{IVVI}} \cdot [\text{U}^{4+}][\text{UO}_2^{2+}][\text{Cl}^-]^{p+q} [\text{HCl}]^r \\ \times ([\text{U}(\text{IV})] + [\text{U}(\text{VI})]) \cdot [\text{U}(\text{IV})]^{-1} [\text{U}(\text{VI})]^{-1} \quad (14)$$

(2) 式と (14) 式を対応させると、反応速度 R は $[\text{Cl}^-]$ 、 $[\text{HCl}]$ の関数として次のように表わすことができる。

$$R = \vec{k} \cdot K_{IV} \cdot K_{VI} \cdot K_{VII} \cdot [U^{2+}][UO_2^{2+}][Cl^-]^{p+q}[HCl]^r \quad (15)$$

もし、 $[Cl^-]$ 、 $[U^{2+}]$ および $[UO_2^{2+}]$ が一定ならば、(15)式

を变形して、

$$\log R = \log \vec{k} [U^{2+}][UO_2^{2+}] = A + r \log [HCl] \quad (16)$$

そこで、

$$A = \log \vec{k} \cdot K_{IV} \cdot K_{VI} \cdot K_{VII} \cdot [U^{2+}][UO_2^{2+}][Cl^-]^{p+q} = \text{一定}$$

もし、(16)式の導出における仮定が正しいとすれば、 $\log R$ (あるいは $\log k$) と $\log [HCl]$ のグラフは勾配 r の直線にならなければならない。(図-2)に $\log k$ と $\log [HCl]$ の関係を示した。これによると、 $\log k$ と $\log [HCl]$ は実験誤差内で勾配 1 の直線となる。すなわち、この結果から考えると、1分子の非解離の HCl が活性錯体に含まれていることになる。

これと同じ結果は重水素で置換した塩酸 (DCl) 溶液中における反応速度の測定からも得られた。

一般に、 H と D で置換した場合には、 H と D の同位体速度効果を考慮しなければならない。 H と D によるこの同位体速度効果 (k_H/k_D) は、しばしば、非常に大きな値になることがある。

これは主に H あるいは D の結合における零貞エネルギーの差によって生じる。⁽¹⁴⁾ H あるいは D との結合が関係している状態では、最初の状態 および活性化状態が、零貞エネルギーに差がある筈であるが、多くの場合、活性化状態では H あるいは D の結合は完全に切断されているから、零貞エネルギーは殆んど等しい。

したがって、最初の状態における零貞エネルギーの差が活性化エネルギーの差となって表われる。同位体速度効果はこの活性化エネルギーの差によって生じるから、H および H^{*} が反応に関与している場合、一般に軽水中における反応は重水中におけるよりも速い。しかし、H が一方の原子団から他の原子団へ移動する場合には、活性化状態における H と D との零貞エネルギーの差が最初の状態よりも大きくなることがある。この様な場合には逆同位体効果 (inverse isotope effect) が観測される。⁽¹⁵⁾

(表-8) には電子移動反応における H と D による同位体速度効果の実例を示した。ここに見られるように、電子移動反応において、一般に軽水中における反応の方が重水中におけるよりも速い。そこで、 $\text{Cr}^{2+} - \text{C}(\text{NH}_2)_5\text{OH}_2^{3+}$, $\text{Fe}^{2+} - \text{Fe}^{3+}$

および $\text{Cr}^{2+} - \text{C}_6(\text{NH}_2)_5\text{OH}^{2+}$ 交換反応では、酸素原子が架橋を介した活性錯体を形成することが知られている。(16)

この場合に見られる大まな速度効果は活性状態において、 $\text{H}-\text{O}$ (あるいは $\text{D}-\text{O}$) の結合が切断されるからである。

これに対して、 $\text{U(IV)} - \text{U(IV)}$ 交換反応では、(表-5)で示されるように、 D の濃度の増加によらない反応速度も増大する。

すなわち、 $k_0 > k_H$ である。

これは通常の同位体速度効果から期待された結果とは全く逆の効果である。逆同位体効果では初めの状態と活性化状態で零点エネルギーの差が相殺されるから、(表-5)に見られるような大まな効果が現われる筈はない。

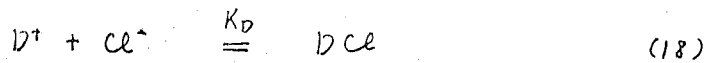
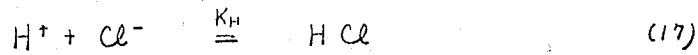
したがって、 $\text{U(IV)} - \text{U(IV)}$ 交換反応におけるこの逆の速度効果は、 H (あるいは D) が律速段階の前に何らかの平衡があり、その平衡における同位体効果によって生じたものと推定される。この H (あるいは D) の平衡とは反応溶液中の非解離の HCl (あるいは DCl) との平衡であると考えられる。

すなわち、

(表 8)

 D_2O 同位体速度效果

反 应	k_H/k_D	文 献
$Fe^{2+} - Fe^{3+}$	2	(17)
$Fe^{2+} - FeOH^{2+}$	2	(17)
$Fe^{2+} - FeN_3^{2+}$	1.5	(18)
$NpO_2^+ - NpO_2^{2+}$	1.4	(19)
$Cr^{2+} - Co(NH_3)_6^{3+}$	1.3	(20b)
$Cr^{2+} - Co(NH_3)_5OH_2^{3+}$	3.8	(20c)
$Cr^{2+} - Co(NH_3)_5OH^{2+}$	2.6	(20c)
$Cr^{2+} - Co(NH_3)_5Cl^{2+}$	1.3	(21)
$Cr^{2+} - Co(NH_3)_5(H-fumarate)$	~ 1	(22)
$Cr(dipy)_3^{2+} - Co(NH_3)_6^{3+}$	1.0	(20a)
$Cr(dipy)_3^{2+} - Co(NH_3)_5OH_2^{3+}$	2.6	(20a)
$Tl^+ - Tl^{3+}$	~ 1.5	(23)
$Co^{2+} - Co^{3+}$	2	(24)
$V^{2+} - Co(NH_3)_6^{3+}$	1.7	(20b)
$V^{2+} - Co(NH_3)_5Cl^{2+}$	2.2	(20b)



(19)式において、 $K > 1$ であることは、気相中における Urey の計算値⁽²⁵⁾ から予想され、実験的にも確かめられているが、溶液中における $[\text{DCl}_{aq}] / [\text{HCl}_{aq}]$ の値は前に述べた非極性有機溶媒によって、非解離の HCl (あるいは DCl) を抽出する方法によって求めることができる。

(図-1)には D の濃度 (%) とベンゼン相に抽出された非解離の HCl (あるいは DCl) の濃度との関係を示した。

これによると、D の濃度が増加するにつれて、非解離の HCl (あるいは DCl) の濃度が増加することがわかる。

D = 100% における非解離の塩化水素の濃度比は、

$$\frac{[\text{DCl}]}{[\text{HCl}]} = 1.4$$

である。この値は溶液中における H と D の同位体

効果としては、実験誤差を考慮して妥当な値である。

この様な非解離の塩化水素の量に対する同位体効果が $U(IV) - U(VI)$ 間の交換反応においては、反応を促進させるという効果を生み出していることは明らかである。

なお、種々の D の濃度 (%) における非解離の HCl (あるいは DCl) の濃度と速度定数の関係を (図-3) に示した。図から明らかな様に、 $\log k$ と $\log [HCl]$ (あるいは $[DCl]$) のグラフは勾配 1 の直線で示される。

すなわち、この場合にも、反応速度の非解離の HCl 濃度に対する依存性は 1 次である。以上のべた結果から、活性錯体に 1 分子の塩化水素が含まれているという非常に珍しい事実が確認された。

次に $[Cl^-]$ および $[HCl]$ が変化する場合について述べる。

上述の通り、 $r = 1$ であるから、(15) 式は次の様に変形される。

$$\log \left(R / [U^{4+}] [UO_2^{2+}] [HCl] \right) = \log \left(\bar{k} \cdot K_{IV} \cdot K_{VI} \cdot K_{IVVI} \right) + (p+q) \log (Cl^-) \quad (20)$$

ここで、 $\bar{k} \cdot K_{IV} \cdot K_{VI} \cdot K_{IVVI}$ は (Cl^-) によらない定数であり、 (Cl^-) は Cl^- の活動度である。*

$R / [U^{4+}][UO_2^{2+}][HCl]$ は計算で求められることができたから、⁽²⁶⁾

式(20)の左辺を $\log(Cl^-)$ とプロットすれば勾配 $(P+n)$ の直線になる筈である。プロットの結果を(図-4)に示した。

これによると、 $\log(R / [U^{4+}][UO_2^{2+}][HCl])$ と $\log(Cl^-)$ は実験誤差内で直線となり、 $P+n = 2 \sim 3$ が得られた。

現在の段階では、 P および n の正確な値を決定する:

とは困難であるが、活性錯体には2~3個の Cl^- が含まれているものと推定される。上述の活性錯体がウランの塩素錯体の接近によって作られ、これに非解離のHClが関与するであろうという推察は、次に示す高濃度

* 本実験のように塩酸濃度の高い場合には、活動度を使用しない方がよい。 Cl^- の活動度、 a_{Cl^-} は $a_{H^+} = a_{Cl^-}$ として計算した。 Cl^- 以外の化学種についても、厳密にはすべて活動度となるべきであるが、これは現在の所不可能である。しかし、ウランの場合は、濃度が最大でも0.1M以下であり、モル濃度を使用しても、それほど問題にはならない。

の塩酸溶液中における $U(IV)$ の吸収スペクトル(図-5)から支持される。すなわち、(図-5)に見られるように、650 および 670 $m\mu$ における $U(IV)$ の吸収は 6M の塩酸溶液中では急激に変化するが、これは反応速度の増加と非常によく対応している。この $U(IV)$ の吸収スペクトルの変化は、恐らく、塩素錯体の形成あるいは更に、これに非解離の HCl が結合したために起ると考えられる。

$U(IV)$ の塩酸溶液についても同様の実験を行なったが、 $U(IV)$ の吸収スペクトルはもともと可視、紫外部において顕著な吸収は存在せず、塩酸濃度の増加に対しても、目立った変化は示さなかった。

Fig. 1

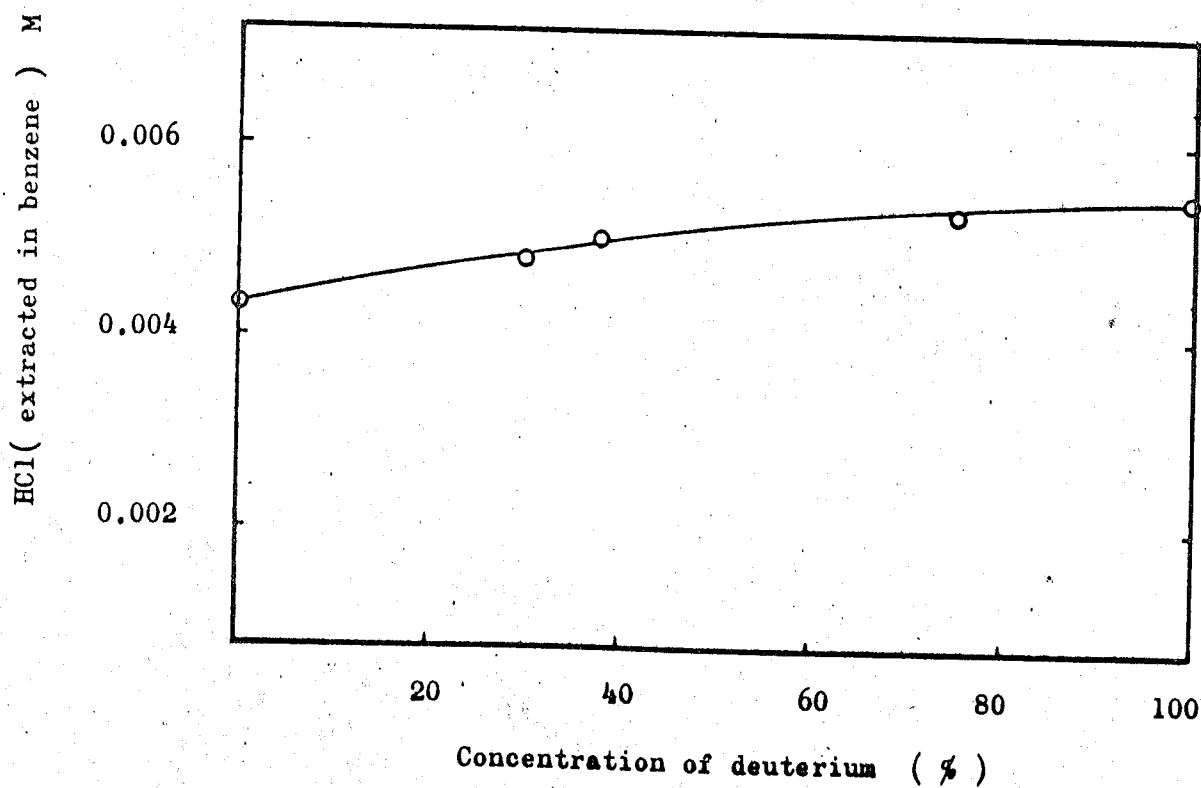


Fig. 2

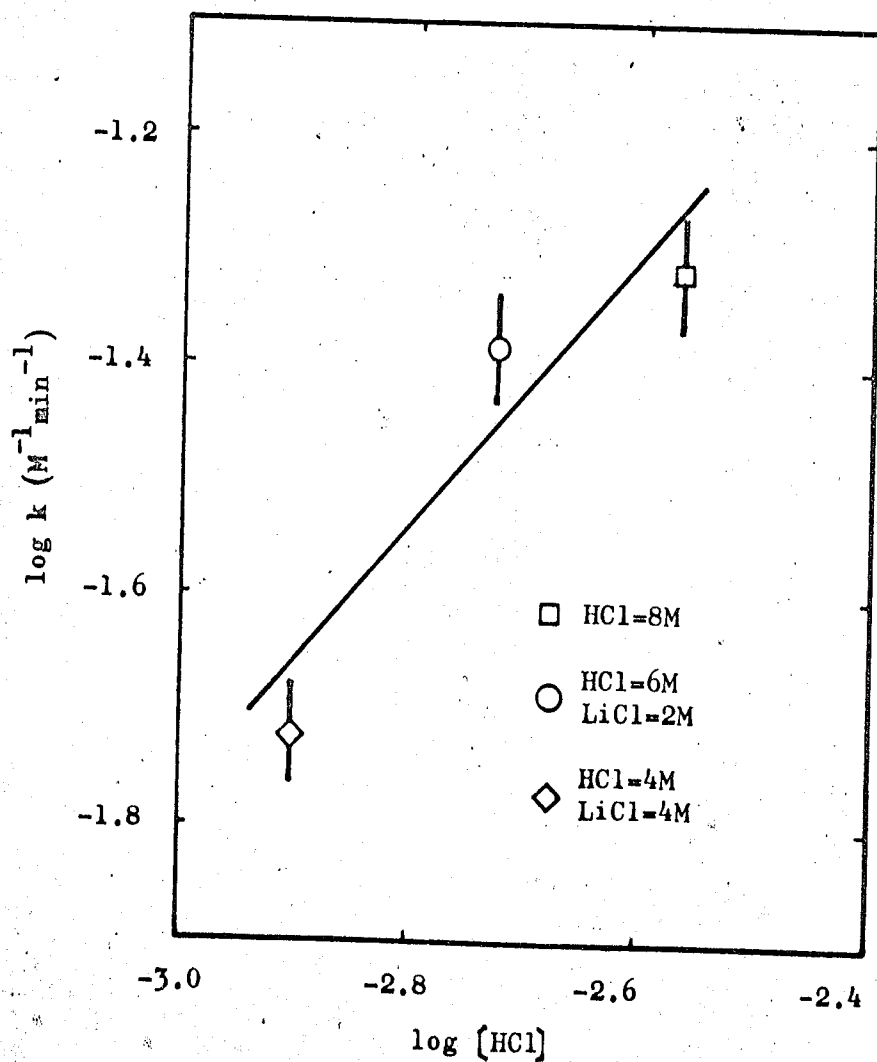


Fig. 3

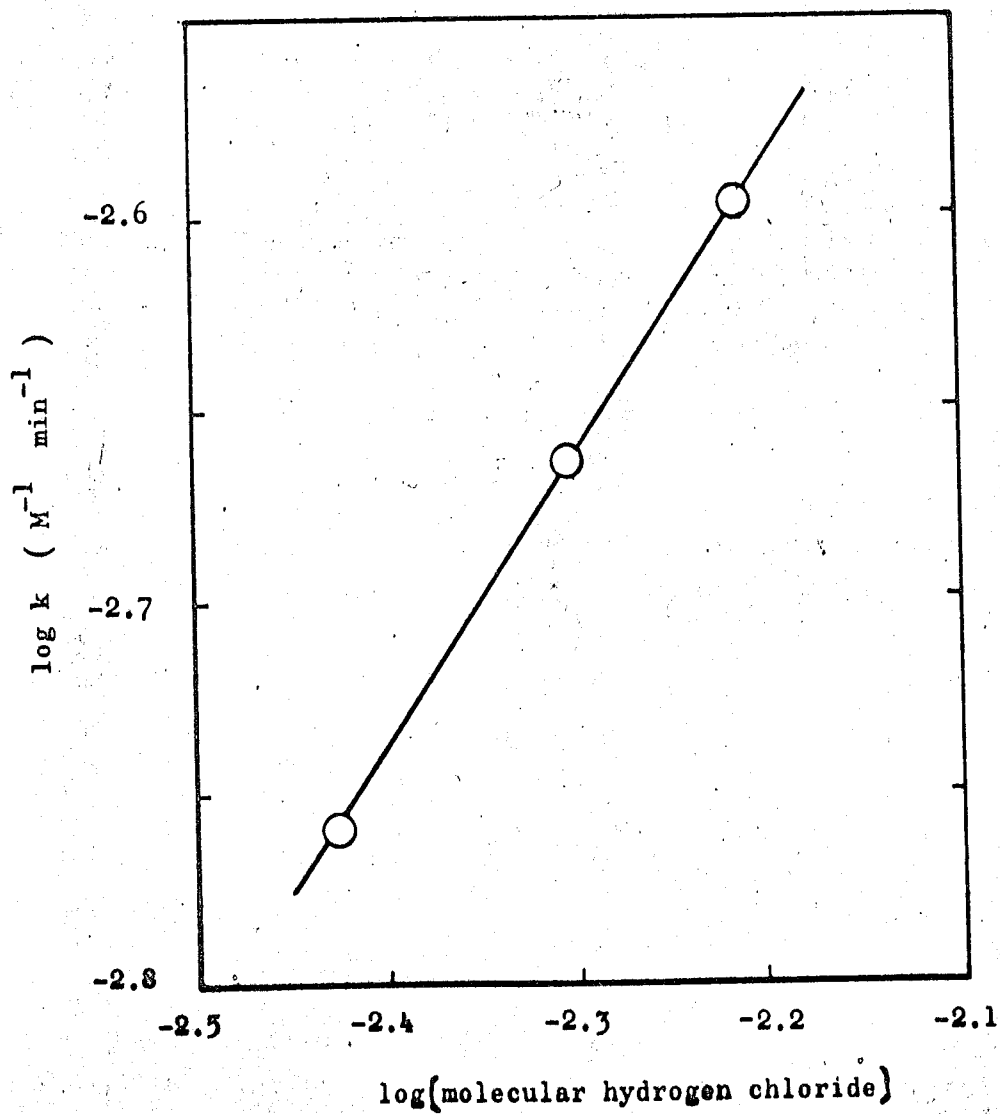


Fig.4

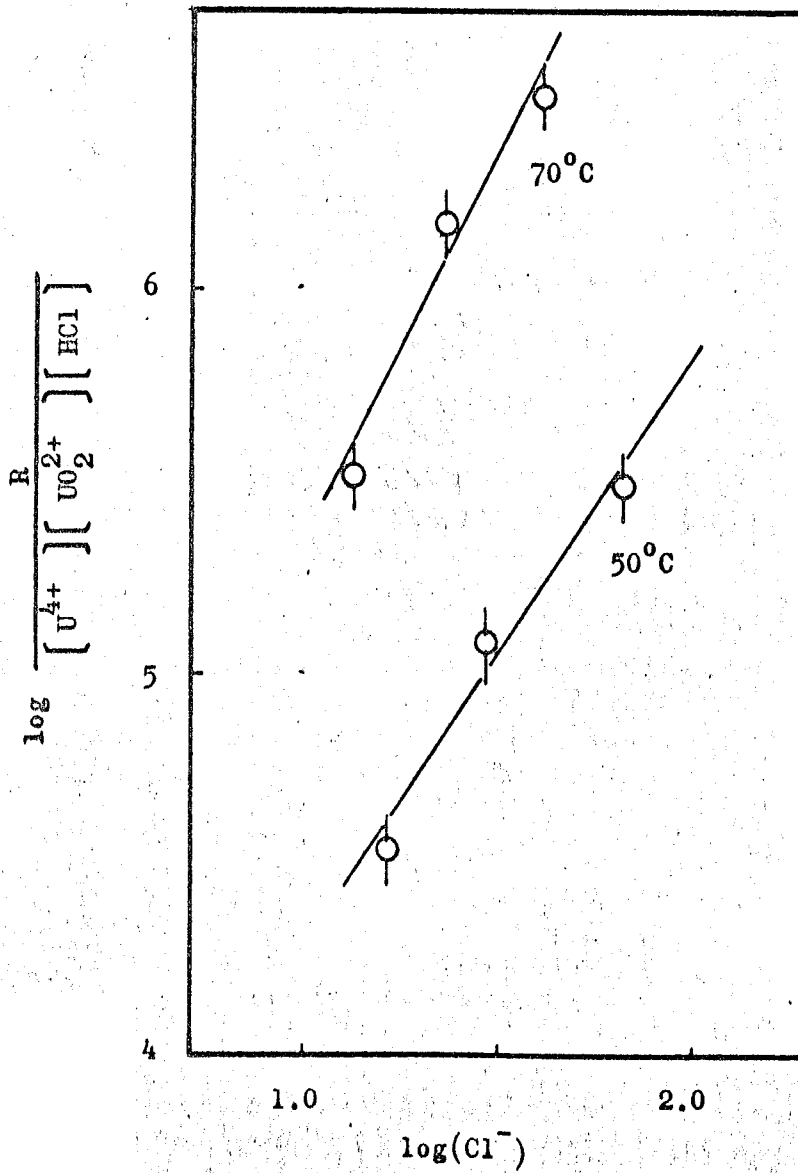
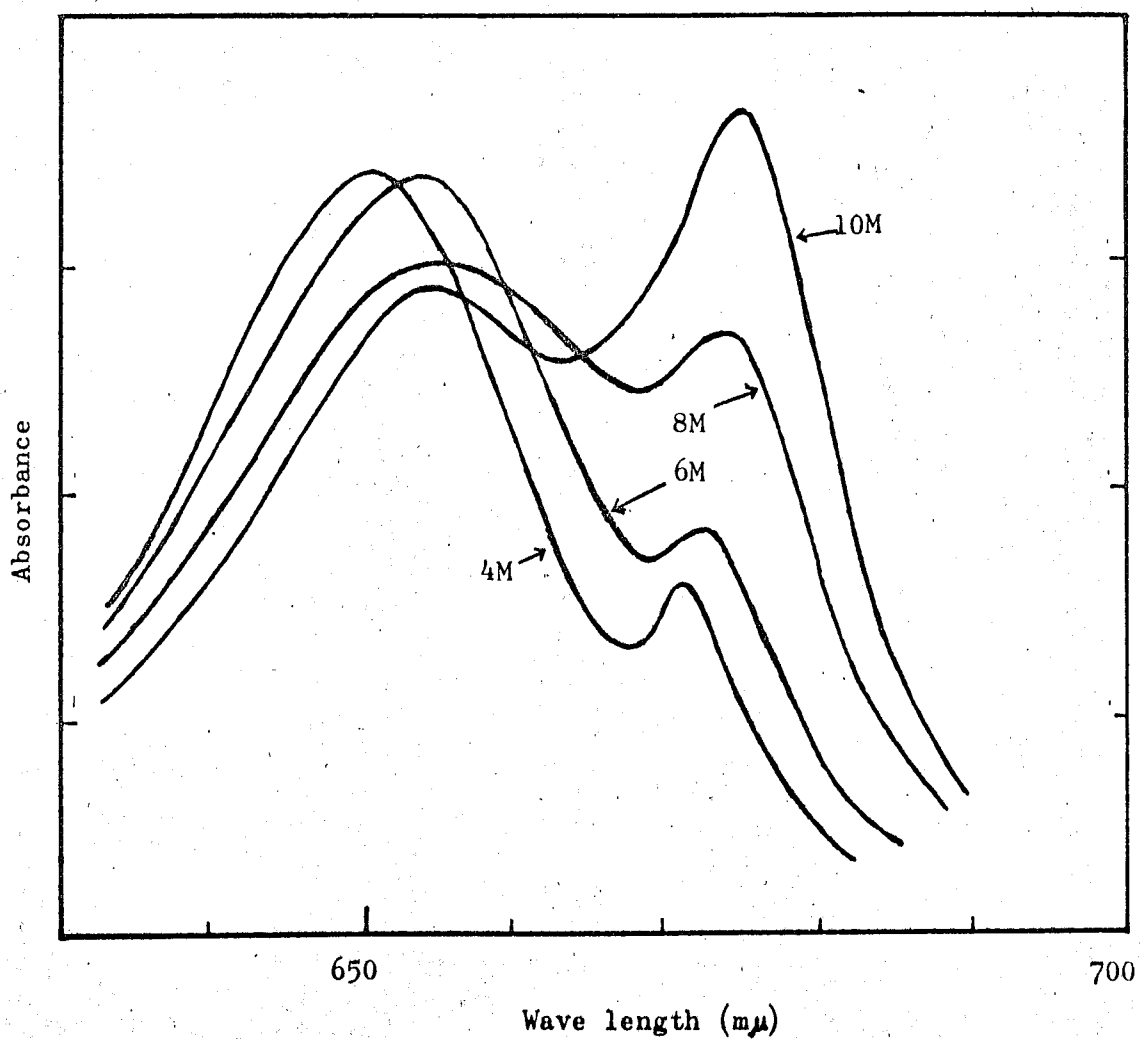


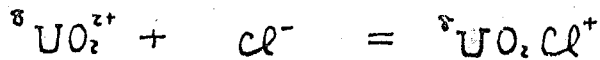
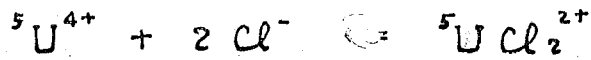
Fig.5



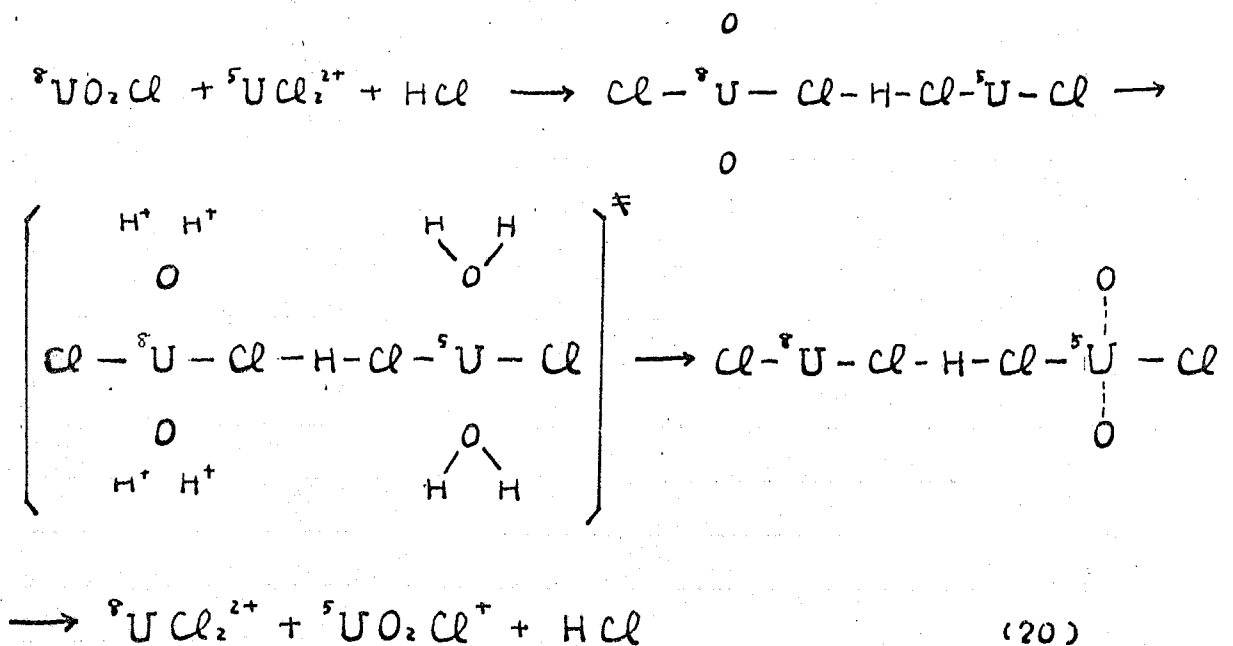
(4) 結 論

以上の結果から U(IV) と U(VI) との間における交換反応について次に示す反応機構が予想される。

すなわち、U(IV) および U(VI) の錯形成反応で、式式で示される。p および q の正確な値は前述のように合らなないので p=2, q=1 の場合について示した。



この結果生じた錯イオンは電氣的反攪が減少してお互に接近の可能性を増し、非解離の HCl が橋わたしの役目を果たして活性錯体を形成する。



[]^{*}が活性錯体である。U(IV)とU(VI)は $-Cl-H-Cl-$ という hydrogen bond により架橋されている "inner-sphere" の活性錯体である。したがって、電子はこの $-Cl-H-Cl-$ のブリッジを過って移動するものと推定される。

ハロゲンイオンはブリッジを作りうる配位子として知られているが、これに HCl が関与している又は非常に特徴がある。

次に電子の移動が U(V) を中間酸化状態とする一電子移動反応であるか、あるいは一度に2個の電子が移動する二電子移動反応かということが問題になる。

この点については第二章で述べる Fe^{3+} を触媒とする U(IV) と U(VI) の間の電子移動反応が U(V) を中間体として進行する事実および活性錯体のモデルから考えよと、U(IV) から U(VI) に1個の電子が移動すると共に U(V) の構造 (すなわち UO_2^+) をとることが容易であることから、電子の移動は U(V) を中間酸化状態とする一電子移動反応と考えるのが妥当のように思われる。

電子の移動にともない U-O 間の結合の切断あるいは生成が

行なわれるが、このような一種の配位子置換反応は電子移動の速度よりは一般に早いものと考えられ、従って電子移動が律速段階となる。

活性錯体において、水素原子は一つの Cl との結合が切れ、他の Cl と結合するか、このような場合には逆同位体効果⁽¹⁵⁾が起る可能性がある。(図-3)において勾配が1よりわずかに大きくなるのは、この逆同位体効果によるものと考えられる。しかし、測定値が小さいこと、勾配の1からのずれが実験誤差からわずかしかないことから結論を下すことはできない。

次に速度定数 k の対数と $1/T$ のグラフ(図-6)から活性化エネルギーを求めた(図-6)。このプロットは非常に良い直線性が得られ、この勾配から $E = 32.2 \text{ Kcal/mole}$ が得られた。この値は錯形成反応を含む全活性化エネルギーであるが、通常の電子移動反応の活性化エネルギーに比較するとかなり大きい値である。(第二章, 表 I a, b 参照)

これは UCl^{2+} と UO_2Cl^+ の配位子の配位が相互に類似して

いるために、再配列に大きなエネルギーが必要であること
および UO_2Cl^+ における $U-O$ 結合の切断に大きなエネルギー
が必要であると思われる。

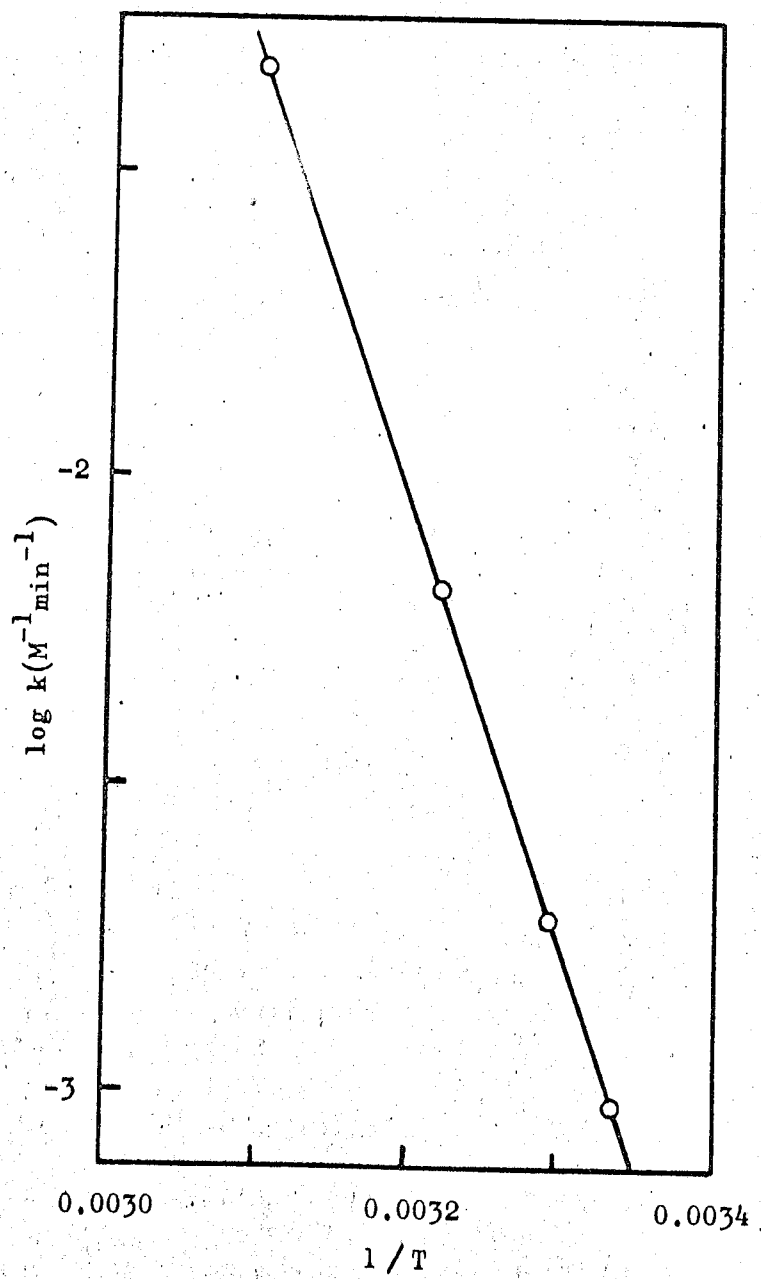
Eyring の絶対反応速度論による速度式 ⁽²⁸⁾

$$k = \frac{k_B T}{h} e^{\Delta S^\ddagger/R} e^{-\Delta H^\ddagger/RT} \quad (21)$$

から計算した 活性化エントロピー ΔS^\ddagger 、活性化エネルギー
 ΔH^\ddagger および 活性化自由エネルギー ΔF^\ddagger の値を示した (表-7)。
(表-7) によると、 ΔS^\ddagger は かなり大きな正の値である。

このことは序論で述べた Marcus, Zwolinsky および Eyring
の理論から考えると、電子移動が "inner-sphere" 反応
であるという著者の結論を支持している。

Fig.6



文 献

- (1) E. L. King, Manhattan District Declassified Document
MDDC-813 (1947)
- (2) R. E. Betts, Can. J. Chem., 26, 702 (1948)
- (3) E. Rona, J. Am. Chem. Soc., 16, 4339 (1950)
- (4) (a) Melton, Indelli and Amis, J. Inorg. Nucl. Chem.,
17, 317 (1961)
- (b) Mathews, Hefley and Amis, J. Phys. Chem. 63, 1236 (1959)
- (c) Indelli and Amis, J. Am. Chem. Soc., 81, 4180 (1959)
- (d) J. O. Wear, J. Inorg. Nucl. Chem., 25, 1445 (1963)
- (5) B. J. Masters and L. Schwartz, J. Am. Chem. Soc., 83, 2620
(1961)
- (6) A. A. Grinberg and D. N. Bykhovskii, Radio khimiya
4. 234-8 (1962)
- (7) (a) E. P. Benson and C. H. Brubaker, U. S. At. Energy Comm
TID-20147, 14P (1961)
- (b) E. P. Benson and C. H. Brubaker, Proceedings of the
symposium on coordination Chemistry, Vol II, 14, 196
- (8) K. Bächmann and K. H. Lieser, "Exchange Reaction",
Proceeding of the symposium on exchange reaction, P29, 196

- (9) (a) H. Kakihana, H. Tomiyasu and K. Gronda,
"Exchange Reactions", Proceedings of the symposium
on exchange reactions., P121 (1965)
- (b) H. Kakihana, H. Tomiyasu and H. Fukutomi,
Proceedings of the International Conference on Coordination
Chemistry., P275 (1966)
- (c) H. Tomiyasu, H. Fukutomi and H. Kakihana,
J. Inorg. Nucl. Chem.. 印刷中
- (d) 垣花秀武, 富安博, 権田浩三, 日本化学会年会(1965)
- (e) 垣花秀武, 富安博, 福富博, 錯塩化学討論会
講演要旨集, P275 (1965)
- (f) 垣花秀武, 福富博, 富安博, 日本化学会年会
講演要旨集, P.204 (1967)
- (g) 富安博, 福富博, 垣花秀武, 日本化学会第21年会講演予定(1968)
- (10) J. C. Sullivan, D. C. Cohn and J. C. Hindman, J. Amer. Soc.,
76, 4275 (1954)
- (11) (a) H. Imai, Bull. Chem. Soc. Japan, 30, 873 (1957)
- (b) K. A. Kraus and F. Nelson, J. Amer. Chem. Soc.,
73, 2157 (1951)
- (12) H. S. C. Mackay, Nature, 142, 997 (1938)
- (13) Nord, Proceeding of the symposium on coordination chemistry
(1954)
- (14) J. W. Bigeleisen, J. Chem. Phys., 17, 675 (1949)

- (15) K. J. Laidler, "Chemical Kinetics", McGraw-Hill Book Co.,
P. 43
- (16) J. Halpern, Quarterly Reviews, 15, 207 (1961)
- (17) Hudis and Dodson, J. Amer. Chem. Soc., 78, 911 (1956)
- (18) Bunn, Vainton, and Duckworth, Trans. Faraday Soc.,
53, 1326 (1957)
- (19) Cohen, Sullivan, and Hindman, J. Amer. Chem. Soc.,
76, 352 (1954)
- (20) (a) Zwickel and Taube, Discuss. Faraday Soc., 29, 73 (1960)
(b) J. Amer. Chem. Soc., 83, 793 (1961)
(c) *ibid.*, 81, 1288 (1959)
- (21) Orgard and Taube, J. Amer. Chem. Soc., 80, 1084 (1958)
- (22) Sebera and Taube, *ibid.*, 83, 1785, (1961)
- (23) Grilks and Waind, Discuss. Faraday Soc., 29, 102 (1960)
- (24) Bonner and Hunt, J. Amer. Chem. Soc., 74, 1886 (1952)
- (25) H. C. Urey, Chemie der Isotope, Vorl. f. anal. Lit.,
Moskau 1948. S. 86
- (26) L. S. Sillen and A. E. Martell, "Stability Constants",
The Chemical Society, Burlington House, W1 (1964)
- (27) Mellors, Comprehensive Treatises on Inorganic and Theoretical
Chemistry., Supplement II Part I, P. 438

- (28) S. Glasstone, K. Laidler and H. Eyring,
"The Theory of Rate Processes", McGraw-Hill Book Co.

第三章 U(IV)とU(VI)の間の電子移動反応における Fe^{3+} の触媒効果

(1) 序論

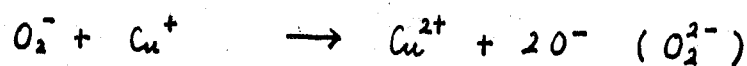
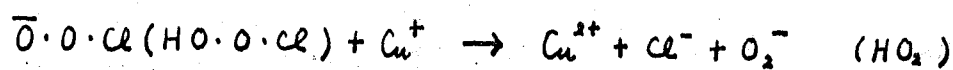
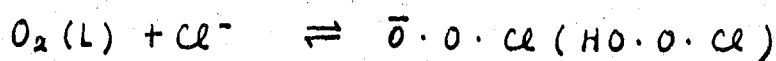
電子移動反応が他の金属イオンの存在によって、触媒作用を受けることは珍しくない。(1a~c) 電子移動反応におけるこのような触媒作用は、通常の化学反応におけると同様に、活性化エネルギーを減少させる。しかし素反応はこれによりさらに複雑になるのが普通である。

第三章では、第二章で扱った高濃度の塩酸溶液中におけるU(IV)とU(VI)の交換反応の Fe^{3+} による触媒効果について論じる。また、 Fe^{3+} による触媒効果は、溶存酸素によるU(IV)の自動酸化反応(autoxidation)の際にも認められ、U(IV)とU(VI)の交換反応における触媒効果と密接に関係づけられた。

自動酸化反応は極めて頻繁に現われる反応であるが、反応機構は反応の“*stoichiometry*”から予想されるような単純なものではなく、今だにはっきりとした結論は得られていない。最も一般的に考えられている機構は、AbelやHalpernによる

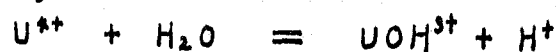
報告された " HO_2 " を中間体とする機構である。(2)~(4)

例えば Abel は Cu^+ の自動酸化反応に關し、次の様な機構を考えた。(2a)

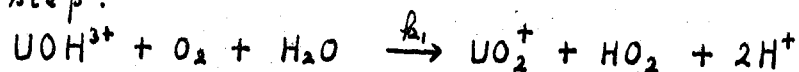


また、 U^{4+} の自動酸化反応に關しては、Halpern は次の様な連鎖反応を考えた。(4)

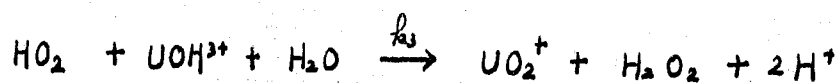
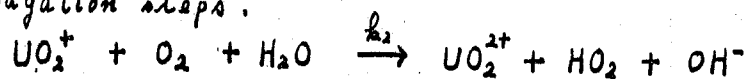
Rapid pre-equilibrium:



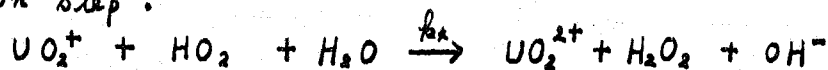
Initiation step:



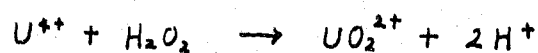
Chain propagation steps:



Termination step:



Fast reaction :



この反応は、 H^+ および Cl^- によって大きな抑制作用を受ける。事実、
 4N以上の塩酸溶液中では、 $U(IV)$ は極めて安定で、自動酸化は
 ほとんど認められない。 H^+ の増加は(1)における加水分解を
 防ぐであろうが、 Cl^- の抑制作用の原因はよくわかっていない。(この
 様な濃度では、 U^{4+} は塩素錯体を作らない) 4N以上の塩酸
 溶液中で、 $U(IV)$ が非常に安定化するのには、疑いなく $U(IV)$ が塩素錯
 体を形成するからであろうが、これは第二章で、 $U(IV)$ と $U(V)$ の交換反応
 における活性錯体が塩素錯体によって形成されるとしたことに合致
 している。

しかるに、この様な高濃度の塩酸溶液中でも、微量の Fe^{3+} あるい
 は Cu^{2+} が存在すると、 $U(IV)$ が自動酸化するのは興味深い。

(2) 実験方法

試薬 U(IV) および U(VI) の精製、濃度の測定は全て第二章におけると同様である。Fe³⁺ の濃度は U(VI) の場合と同様に、Fe³⁺ を亜鉛アマルガムで還元し、次いで重クロム酸カリウムによる酸化滴定で定量した。Cu²⁺ の濃度は E. D. T. A. の標準溶液で滴定して求めた。

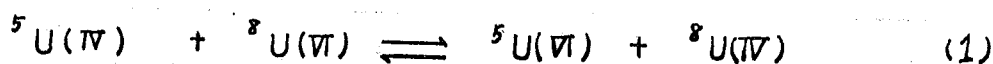
反応速度の測定 (3章-3) では、2章で述べた測定方法と全く同様の測定方法でおこなった。

(3章-4) では、適当な時間ごとに反応溶液の一部を採取し、U(IV) の濃度を重クロム酸カリウムによる酸化還元滴定で定量した。このとき、反応容器の内部は一定圧力の酸素ポンプと直結し、圧力の変化は 5 mm Hg 以下に保った。

(3) $U(IV)$ と $U(VI)$ の交換反応における Fe^{3+} の触媒効果

高濃度の塩酸溶液中における $U(IV)$ と $U(VI)$ の交換反応は微量の鉄イオンの存在によって触媒作用を受けることが明らかになった。

(表-1) には反応温度 $30^{\circ}C$, 塩酸濃度 $8M$ の溶液で、種々の濃度の $U(IV)$, $U(VI)$ および Fe^{3+} (反応前の濃度, すなわち, 鉄イオンの全濃度である。) における $U(IV)$ と $U(VI)$ の交換反応

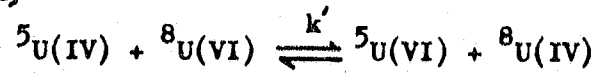


の速度定数, k' の実測値を示した。(表-1) によると, k' の値は 10^{-5} mole/l 以上の Fe^{3+} が共存すると大きくなるが; このことから, $U(IV)$ と $U(VI)$ の交換反応が Fe^{3+} によって触媒作用を受けていることがわかる。しかも, k' と Fe^{3+} の関係は(図-1)によると一次関数で示される。

また, k' の値は $U(IV)$ の濃度にも依存しているが, k' と $1/[U(IV)]$ のグラフ(図-2)から, k' は $[U(IV)]$ に逆比例していることがわかる。

以上の結果から, k' に対する実験式として, 次の式

[Table -1]



U(IV) M	U(VI) M	Fe ³⁺ x10 ⁻⁵ M	k' M ⁻¹ min ⁻¹
0.0279	0.0259	0	0.0018
0.0279	0.0259	1.5 ₄	0.0027
0.0279	0.0259	4.6 ₃	0.0040
0.0279	0.0259	9.2 ₅	0.0064
0.0279	0.0259	6.3 ₀	0.0050
0.0609	0.0259	6.3 ₀	0.0048
0.0279	0.0156	6.3 ₀	0.0071
0.0167	0.0156	6.3 ₀	0.0072

HCl=8.00M

Temp.=30 C

が得られた。

$$R' = R + R_c [Fe^{3+}] / [U(VI)] \quad (2)$$

したがって、実験的反應速度式は、

$$R' = R[U(IV)][U(VI)] + R_c [Fe^{3+}][U(IV)] \quad (3)$$

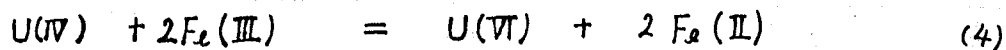
この速度式は、 Fe^{3+} が共存すると、 $U(IV)$ と $U(VI)$ の交換反応が二つの異なる反応過程で進行することを示している。

すなわち、 $\theta = 1$ 項は触媒作用を受けない場合の反応速度に対応し、 $\theta = 2$ 項は触媒作用を受ける場合に対応する。

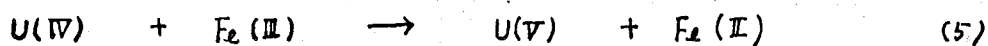
R 、 R_c はそれぞれの場合の速度定数である。

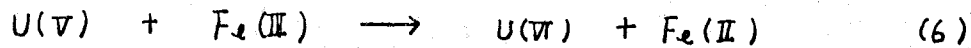
$\theta = 1$ 項における反応は、 $\theta = 2$ 章で論じた様に、 $[U(IV)]$ と $[U(VI)]$ の二次反応であるが、 $\theta = 2$ 項はいくつかの素反応によって形成される複雑な反応を予想させる。

$U(IV)$ と $Fe(III)$ の反応の "Stoichiometry"



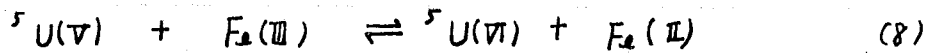
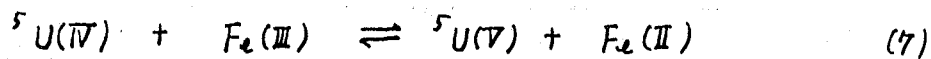
は右にずらして傾いているが、Batta はこの反応の速度を測定し、⁽⁵⁾ 次の二段階の反応を考えた。



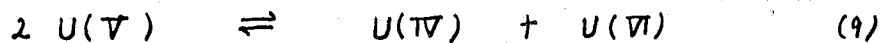


しかし、この場合には、 $Fe(II)$ の濃度変化を測定しているため、左から右への正味の反応だけが観測されるが、 ${}^5U(IV)$ と ${}^8U(VI)$ の交換反応を考慮するには、(5)、(6)式における逆反応の速度も問題になる。

(5)、(6)式で、逆反応を考慮すると、 ${}^5U(IV)$ と $Fe(III)$ の反応は次の様に書き換えられる。



さらに、 $U(V)$ は不均化反応 (disproportionation) を伴う。



(7)式で生成した ${}^5U(IV)$ は、次に(8)あるいは(9)式のいずれの反応に移行するにしても、 ${}^5U(IV)$ と ${}^8U(VI)$ の間では交換反応が起ることになる。この場合、(8)および(9)式の反応はいずれも迅速反応であるから、* ${}^5U(IV)$ と ${}^8U(VI)$ の交換反応の速度は(7)式における $U(IV)$ と $Fe(III)$ の反応によって支配されることになる。

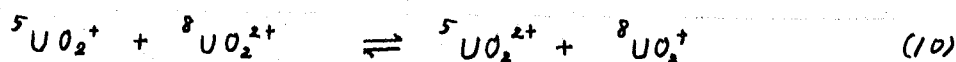
* 「U(V)の不均化反応に因しては、ホーログラフによる研究が Kraus,⁽⁶⁾ 今井⁽⁷⁾, 等によってなされている。それによると、イオン強度 $1 \sim 2 M$ で、不均化反応、

$$-\frac{d[U(V)]}{dt} = k_0 [UO_2^+]^2 [H^+]$$

の速度定数 k_0 は $400 \sim 500 M^{-2} sec^{-1}$ である。」

$^5U(V)$ と $^8U(V)$ の交換反応に関連するもう一つの反応は $^5U(V)$ と $^8U(V)$ の交換反応である。 $U(V)$ は UO_2^+ として存在することを知っているが、 UO_2^+ と UO_2^{2+} の間では U^{VI} と UO_2^{2+} の場合と異なり、 $U-O$ 結合に対する立体障害がないため、迅速な "outer-sphere" 反応が起る可能性がある。

すなわち、



Gordon と Tanbe は UO_2^+ を触媒とする UO_2^{2+} と H_2O 間の酸素原子交換反応の研究をおこなったが、⁽⁸⁾ この土、(10)式における速度定数は $52 M^{-1} sec^{-1}$ 以上であると報告している。

この値は著差による $U(V)$ と $U(VI)$ の交換反応に比較すると、 10^6 倍以上の大きさである。

このことが考えると、(10)式における反応も十分考慮しなければならぬと思われる。

(8), (9), (10)の各反応における反応速度を比較することは非常に困難であるが、いづれにしても律速段階になるのは(7)式における $U(IV)$ と $Fe(III)$ の反応であるが、触媒作用による $U(IV)$ と $U(VI)$ の交換反応の速度、 R_c は

$$R_c = k_7 [U(IV)][Fe(III)] \quad (11)$$

で表わされる。

ここで、 $[Fe(III)]$ は $[Fe(III)]$ の濃度である。(7)および(8)式の反応が定常状態に達したときの濃度)

$[Fe(III)]$ に因しては、定常状態近似が成立するが、

$$\begin{aligned} -\frac{d[Fe(III)]}{dt} &= -k_7 [U(IV)][Fe(III)] + k_7 [U(V)] [Fe(II)] - k_8 [U(V)] [Fe(III)] \\ &\quad + k_8 [U(VI)] [Fe(II)] = 0 \end{aligned}$$

また、 $[Fe(III)] + [Fe(II)] = [Fe] = \text{鉄イオンの全濃度}$

したがって、

$$[Fe(III)] = [Fe] \frac{k_7 [U(V)] + k_8 [U(VI)]}{k_7 [U(IV)] + k_7 [U(V)] + k_8 [U(V)] + k_8 [U(VI)]} \quad (12)$$

ここで、 k_7 , k_{-7} , k_8 および k_{-8} の大小関係を次の様に仮定すると、*

$$k_8 \gg k_{-7} \quad k_7 \gg k_{-8}$$

$[Fe(III)]$ は近似的に、

$$[Fe(III)] \approx \frac{k_7 k_{-7}}{k_8} [Fe] \quad (13)$$

したがって、 R_c は (11) と (13) 式から

$$R_c \approx \frac{k_7 k_{-7}}{k_8} [Fe] [U(IV)] \quad (14)$$

が得られる。

(14) 式と、2章における速度式、 $R = k_2 [U(IV)][U(VI)]$,

を組み合わせると、 Fe^{3+} が共存する場合、 $U(IV)$ と $U(VI)$

の交換反応における全反応速度、 R' は次の式で表

わされる。

$$R' = k_2 [U(IV)][U(VI)] + \frac{k_7 k_{-7}}{k_8} [U(IV)][Fe] \quad (15)$$

* 「(14) 式の反応が非常に右に傾いていること、 k_8 , k_{-7} が不安定な

$U(V)$ と $Fe(III)$, および $Fe(II)$ の反応の速度定数であることとを考慮する。

と、この仮定は十分妥当と思われる。」

(15)式は先に、(3)式で求めた実験的な速度式に一致している。このことは、(7)~(10)式で示した様な一連の反応のサイクルによって、 ${}^5U(IV)$ と ${}^8U(IV)$ が交換反応するといふことの妥当性を示している。

以上の結果から、 Fe^{3+} の触媒作用による ${}^5U(IV)$ と ${}^8U(IV)$ の交換反応は模式的に(図-3)の様になることができた。

図 - 3

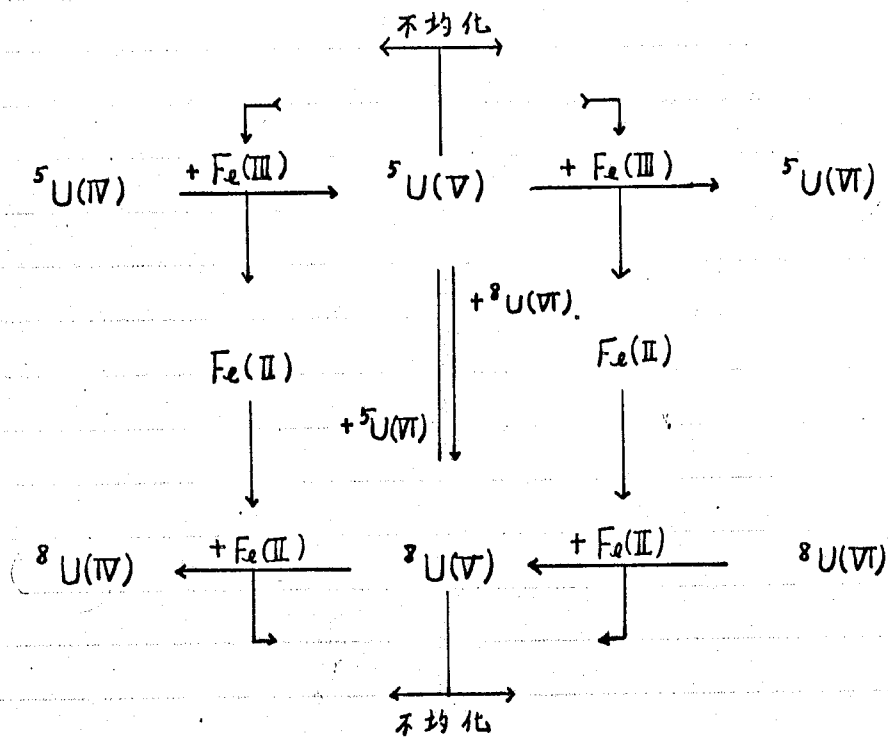


Fig.(1)

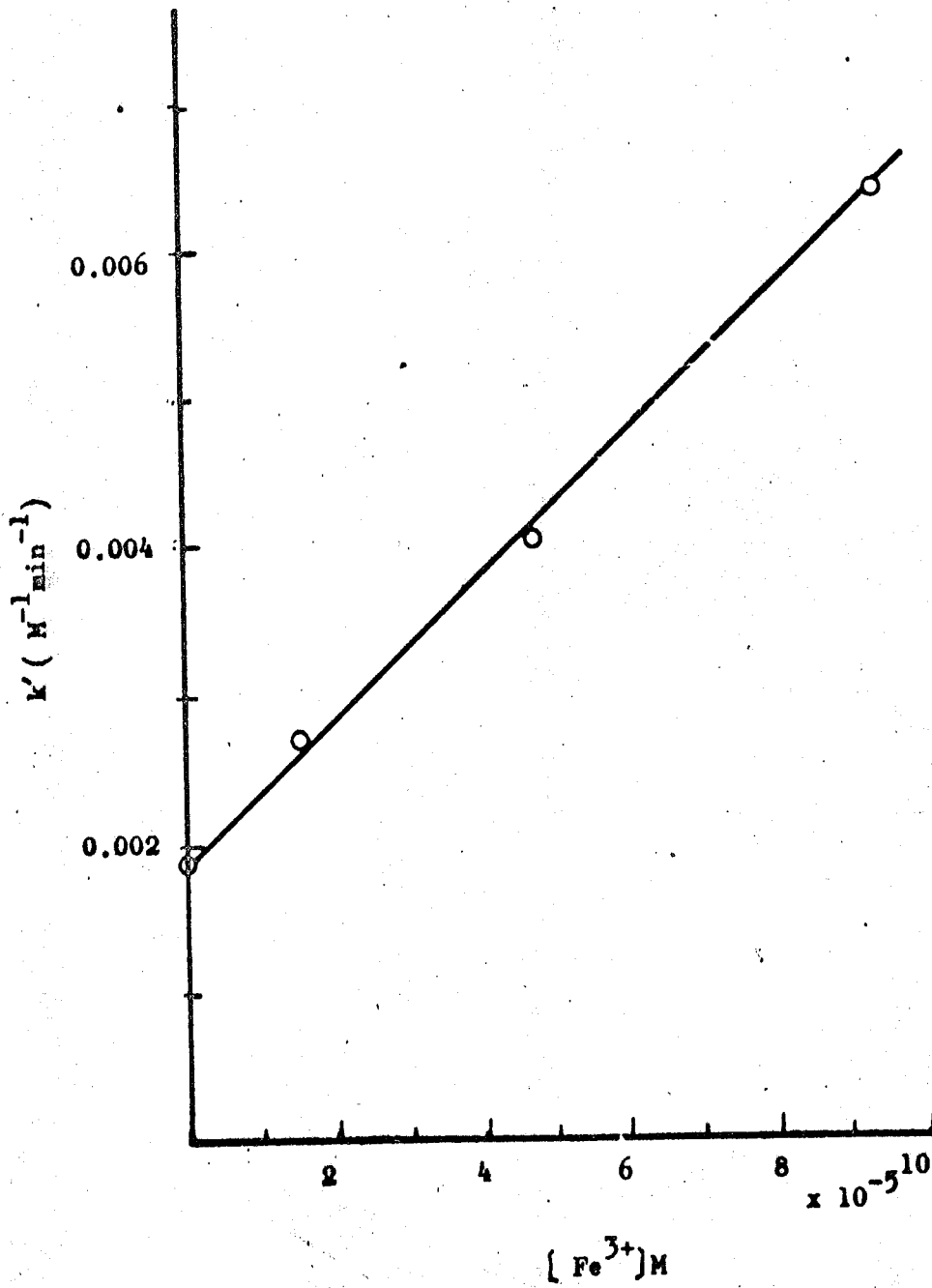
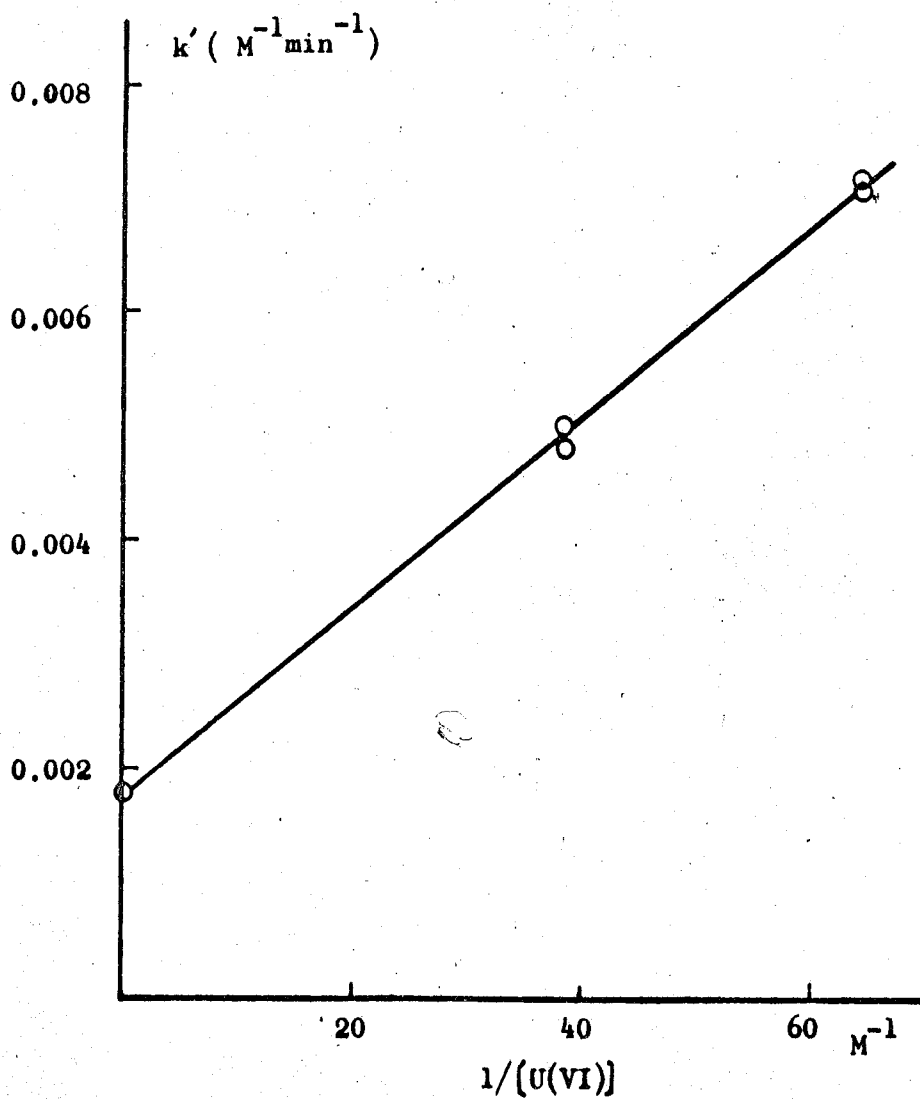


Fig.(2)



k' の温度依存性は (図-4) に示したが、これによると、
 $\log k' \times 1/T$ は直線からずれることがわかる。

このことは、 k' が (2) 式 で示されたような二つの(温度)
 関数の和であることを意味する。すなわち、 $\log k' \times 1/T$
 のグラフは高温においては $\log k_c$ に、低温においては恐らく
 $\log k_a$ に漸近するものと思われる。

$\log k_c \times 1/T$ のグラフを (図-5) に示した。図によ
 り、 $\log k_c \times 1/T$ は良い直線性を示し、これより、触媒作用
 を受ける反応の活性化エネルギー (ΔE_c) として、 19.7 Kcal/mole
 が得られた。この値は、触媒を含まない反応の活性化
 エネルギー、 32.2 Kcal/mole (才二章参照) にくらべると、
 12.5 Kcal/mole も小さい。

このことは、(図-3) で示された一連の反応過程において、
 才二章で論じた $^5U(IV)$ と $^8U(IV)$ の交換反応のように、大き
 なエネルギー障壁がないことを示している。

Fig.(4)

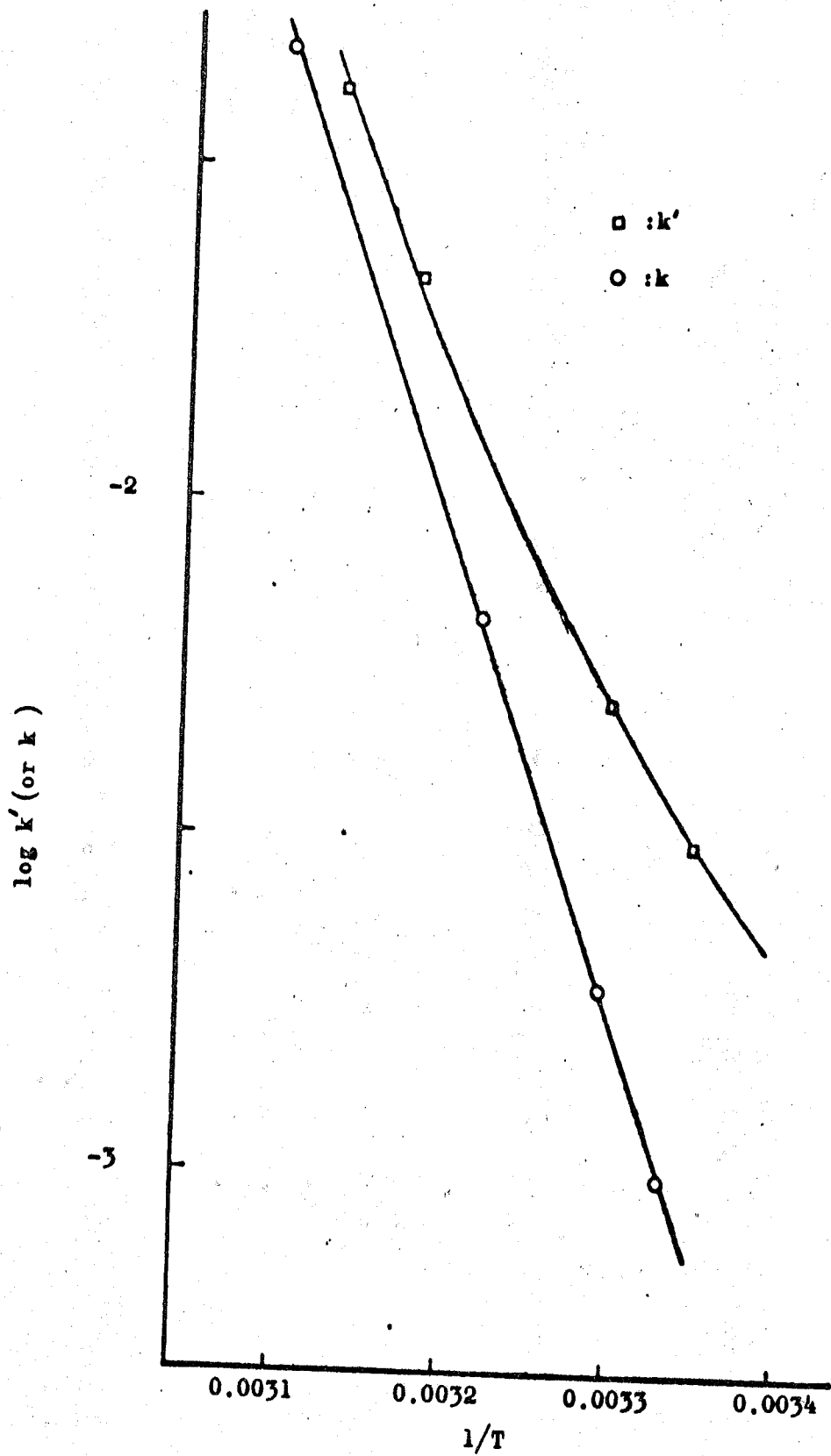
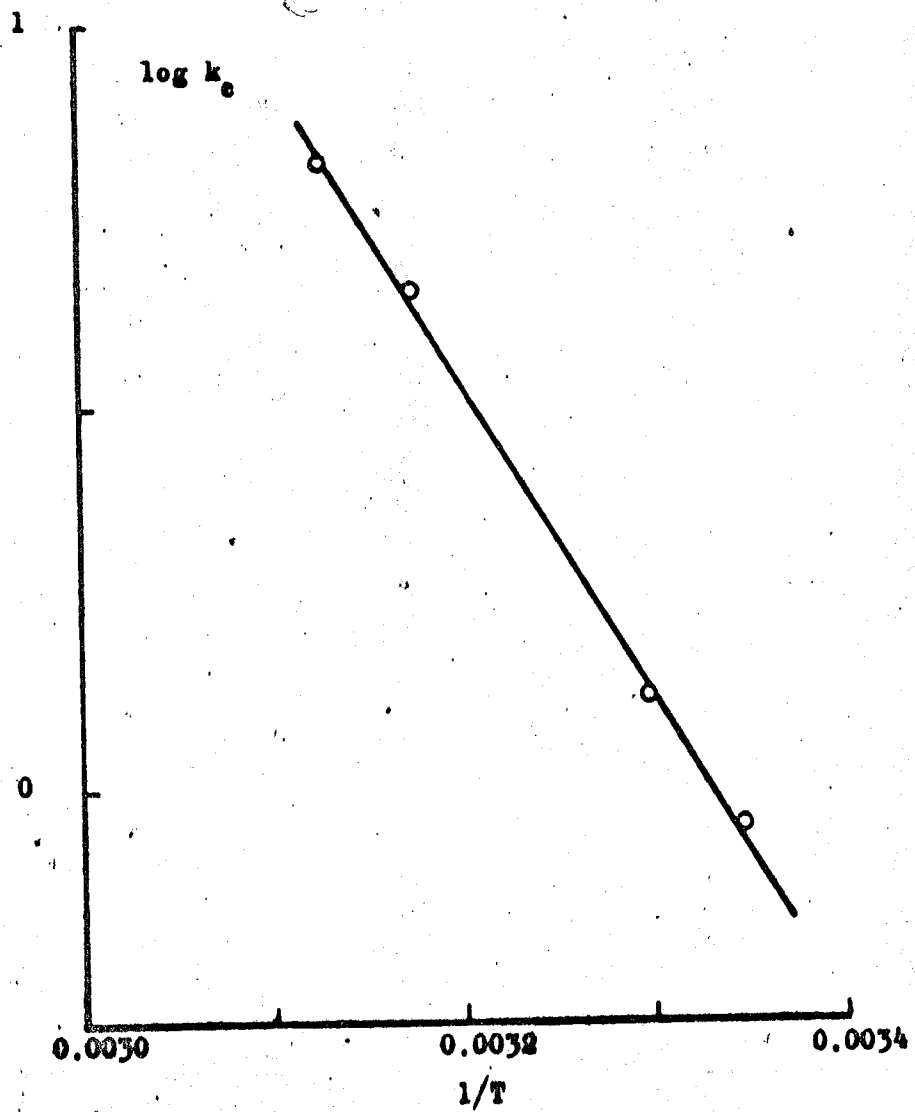


Fig. (5)



(4) U(IV)の自動酸化における Fe^{3+} および Cu^{2+} の触媒効果

序論ですぐに述べたように、4価のウラン(U(IV))は酸濃度の低いところでは溶存酸素によっては自動酸化するが、(4)高濃度の塩酸溶液中では比較的安定で、酸化速度を定量的にあつかうのは困難である。

しかし、微量の鉄イオンが存在すると、U(IV)は塩酸溶液中においても自動酸化するこゝが明らかになった。(図-6)は、塩酸濃度 8M, 反応温度 $25.5^{\circ}C$, 酸素圧力(PO_2) 1165 mmHg の実験条件で、微量の Fe^{3+} (10^{-4} mole/l)が共存する場合のU(IV)の自動酸化の速度を示したものである。

(図-6)によると、U(IV)の酸化速度はU(IV)の濃度に依存してこないことがわかる。すなわち、速度式はU(IV)に関して零次反応である。速度定数を k_0 とすると、

$$-\frac{d[U(IV)]}{dt} = k_0 \quad (16)$$

(図-7)は Fe^{3+} の濃度*と(16)式における速度定数、 k_0 との関係を示したものである。

* 加えたときの Fe^{3+} の濃度, すなわち, 鉄イオンの全濃度である。

このさい、塩酸濃度、反応温度および酸素の圧力は(図-6)における場合と同じ条件である。(図-7)によるとU(IV)の自動酸化の速度は Fe^{3+} による影響を受けることが明らかであるが、 k_0 は $[Fe^{3+}]$ の一次関数で示される。

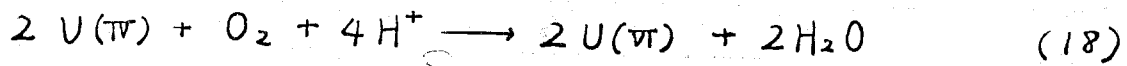
(図-8)は、塩酸濃度8M、 Fe^{3+} の濃度 10^{-4} Mで酸素の圧力(P_{O_2})を896, 1165, および1390mmHgに変えたとき、U(IV)の酸化速度の変化を示したものである。(図-8)によると、U(IV)に関する速度次数は零次で、酸化速度は P_{O_2} の大きさに依存している。

(図-9)は P_{O_2} の対数と k_0 の対数をプロットしたものであるが、 $\log k_0$ と $\log P_{O_2}$ は勾配1の直線で示され、 P_{O_2} の反応速度に対する次数が1次であることがわかる。

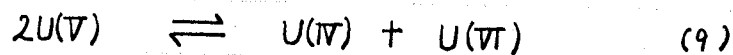
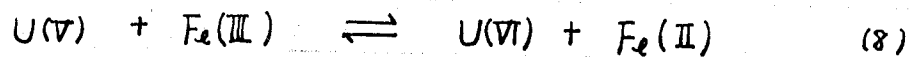
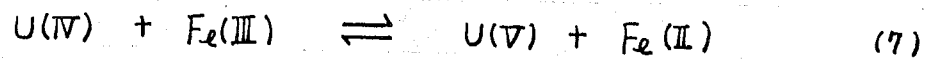
以上の結果から、 Fe^{3+} を触媒とするU(IV)の自動酸化の実験的な速度式は次の式で表わされる。

$$-\frac{d[U(IV)]}{dt} = k_0' [Fe^{3+}] [P_{O_2}] \quad (17)$$

(17)式における速度式は次に示す反応の"Stoichiometry"



から予想される速度式とは全く異なるが、恐らく(18)式の左辺から右辺へ移る間には多くの他の素反応が存在するものと思われる。三章-(3)で扱った $U(IV)$ と $U(VI)$ の交換反応における Fe^{3+} の触媒作用は、(7)~(9)式の反応



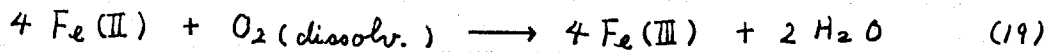
を考慮することによって説明されたが、自動酸化の場合にもこれらの反応が重要な役割をはたすように思える。

(図-7)からも明らかのように、 Fe^{3+} が存在しない場合、 $U(IV)$ はほとんど酸化されない。したがって酸化反応が起るためには、何らかの間接的な反応が必要となるからである。

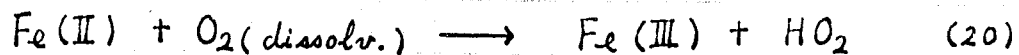
(7)~(9)式における反応は他のイオンが存在しないならば、短時間のうちに定常状態に達し、すべてのイオンの濃度は変化しない。しかし溶存酸素がこれらのイオンのどれかを酸化することができるならば、濃度に関する平衡はくずれることになる。このさい、 $U(IV)$ は直接

溶解酸素と反応しないことは明らかであるから、溶解酸素と反応するのは $Fe(II)$ であると考えるのは妥当であろう。

$Fe(II)$ と溶解酸素との反応の "Stoichiometry" は

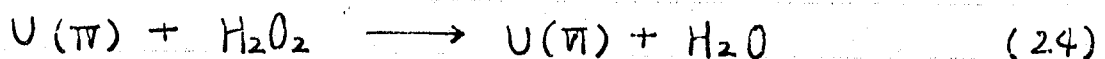
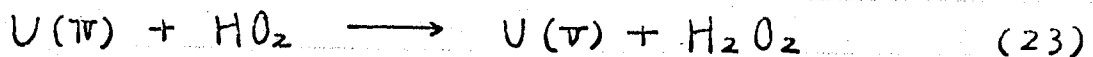


一般に (19) 式で示されるような反応はいくつかの素反応に分けられるが、序論で述べたように中間生成物として、 HO_2 の存在を仮定すると次のような反応式が考えられる。



(22) 式の反応は一段階の反応式で書かれているが、実際にはいくつかの迅速な一電子移動反応からなる。

HO_2 と $U(IV)$ の反応を考慮すると



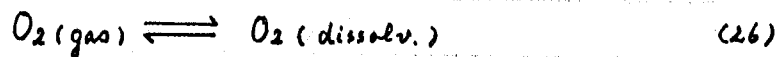
(17) 式における実験的な速度式は $[Fe^{3+}]$ と $[Po_2]$ に依存し

$U(IV)$ および $U(VI)$ の濃度に無関係であるから、反応の律速段階

は (20) ~ (22) 式以外は考えられない。しかし反応活性な HO_2 ,
 あるいは H_2O_2 の反応はいずれも迅速な反応であるから、全反応の
 律速段階は必然的に (20) 式の $\text{Fe}(\text{II})$ と $\text{O}_2(\text{dissolv.})$ ということ
 になる。したがって、触媒作用による $\text{U}(\text{IV})$ の自動酸化の速度
 式は次の式で表わされる。

$$-\frac{d[\text{U}(\text{IV})]}{dt} = 2^*k_{20} [\text{Fe}(\text{II})][\text{O}_2(\text{dissolv.})] \quad (25)$$

ここで、溶存酸素, $\text{O}_2(\text{dissolv.})$ は反応容器の酸素圧力 P_{O_2} と
 平衡にあるから、



また、 $[\text{Fe}(\text{II})]$ は近似的に $[\text{Fe}^{3+}]$ に等しいから、**

* 右辺が2倍されているのは、(20)式で1当量の $\text{Fe}(\text{II})$ が酸化され
 たとき、 HO_2 による迅速反応によりさらに3当量の $\text{Fe}(\text{II})$ (あるいは
 $\text{U}(\text{IV})$) が酸化されるからである。

** (20)式における反応が遅い反応ならば、(7), (8)式における
 反応の "Stoichiometry" は非常に右に傾いている。

(25)式を書き変えると,*

$$\begin{aligned} -\frac{d[U(IV)]}{dt} &= 2 k_{20} \cdot K_{O_2} \cdot [Fe^{3+}] [PO_2] \\ &= k_0' [Fe^{3+}] [PO_2] \end{aligned} \quad (27)$$

(27)式における速度式は先に(17)式で求めた実験的な速度式と一致している。このことは Fe^{3+} による触媒効果が(7)~(9)および(20)~(24)式で示される反応過程によって作用していると考えられるのが妥当であることを意味している。

以上のことから考えると, Fe^{3+} による大きな触媒効果は, $U(IV)$ が酸化されるさいに, 不安定な酸化状態, $U(V)$ を通過しなければならぬことによるものと思われる。一般に不安定な中間体の生成段階は他の段階にくらべて遅いが, $U(IV)$ の自動酸化の場合には, 特に $U(V)$ を形成する段階が大きな障害になっている。 Fe^{3+} による触媒効果はこの障害をより小さくする働きをするもので, このことは先に述べた $U(IV)$ と $U(V)$ の交換反応における触媒効果と全く同じ作用によるものである。

* O_2 gas と PO_2 は同一視できる。

鉄イオンの触媒効果から考えると、同じニッの酸化状態をもつ銅イオンについても触媒効果が期待される。

(図-10)には銅イオンが共存する場合の $U(IV)$ の自動酸化の速度を示した。(図-10)によると、 $U(IV)$ の自動酸化は銅イオンによっても触媒作用を受けることが明らかである。しかし、 $U(IV)$ の濃度の対数と反応時間のグラフ(図-11)からわかるように、銅イオンを触媒とする場合には、鉄イオンの場合と異なり、 $U(IV)$ の酸化速度は $U(IV)$ の濃度に比例する。

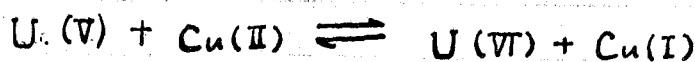
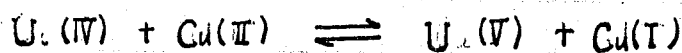
すなわち実験的な速度式は

$$-\frac{d[U(IV)]}{dt} = k_{Cu} [U(IV)] \quad (28)$$

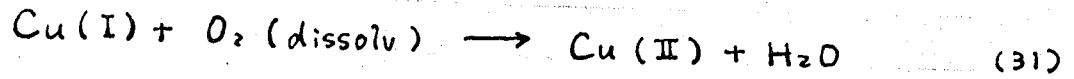
Fe^{3+} と Cu^{2+} を触媒としたときの反応速度式の相異は反応機構の本質的な相異からではなく、 Fe^{3+} と Cu^{2+} の酸化力の差から生じたものと考えられる。

(表-2)に Fe , Cu , および U の酸化還元電位を示したが、 Cu^{2+} の酸化力は Fe^{3+} にくらべるとかなり小さいことがわかる。

このことから、 $U_2(IV)$ と $Cu(II)$ の反応で、



(29)式の Cu(II) と U(IV) 反応が、(7)式における Fe(III) と U(IV) の反応よりも遅くなることが予想される。一才 Cu(I) と $\text{O}_2(\text{dissolv.})$ の反応、

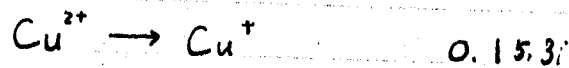
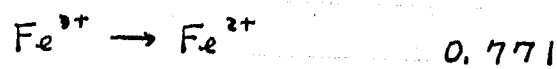


は (20)式における Fe(II) と $\text{O}_2(\text{dissolv})$ よりも速いであろう。

以上のことから考えると、 Cu^{2+} を触媒とする場合には (31)式ではなく、(29)式が律速段階になっているものと思われる。

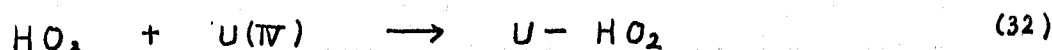
(表 2) ⁽⁹⁾

酸化還元電位 (ボルト)

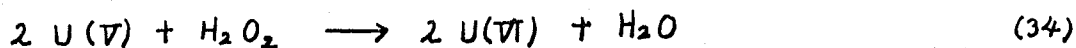
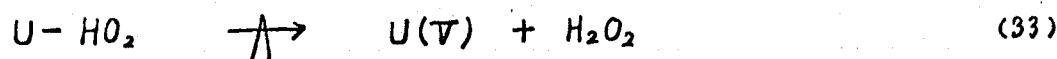


ここに示された自動酸化反応における機構は、
 一応、実験結果を説明することができるが、中間生成物
 HO_2 の化学的性質が殆んど知られていない。現在に
 おいては、まだ多くの疑問が残されている。

例えば、 Fe^{3+} を触媒としたとき、 U(IV) の酸化反応の
 速度が U(IV) に関して零次で、 Fe^{3+} の濃度および酸素
 の圧力に依存するということは、 HO_2 と U(IV) が結合
 した（あるいは、 HO_2 が U(IV) に吸着したと考える方が
 妥当かもしれない）反応中間体、 U-HO_2 を仮定すること
 により説明することができる。ちなみに、 HO_2 は迅速に
 U(IV) と反応して U-HO_2 を形成し、



次に、 U-HO_2 は切断して、



最終生成物、 U(VI) が得られる。この際、(33)式

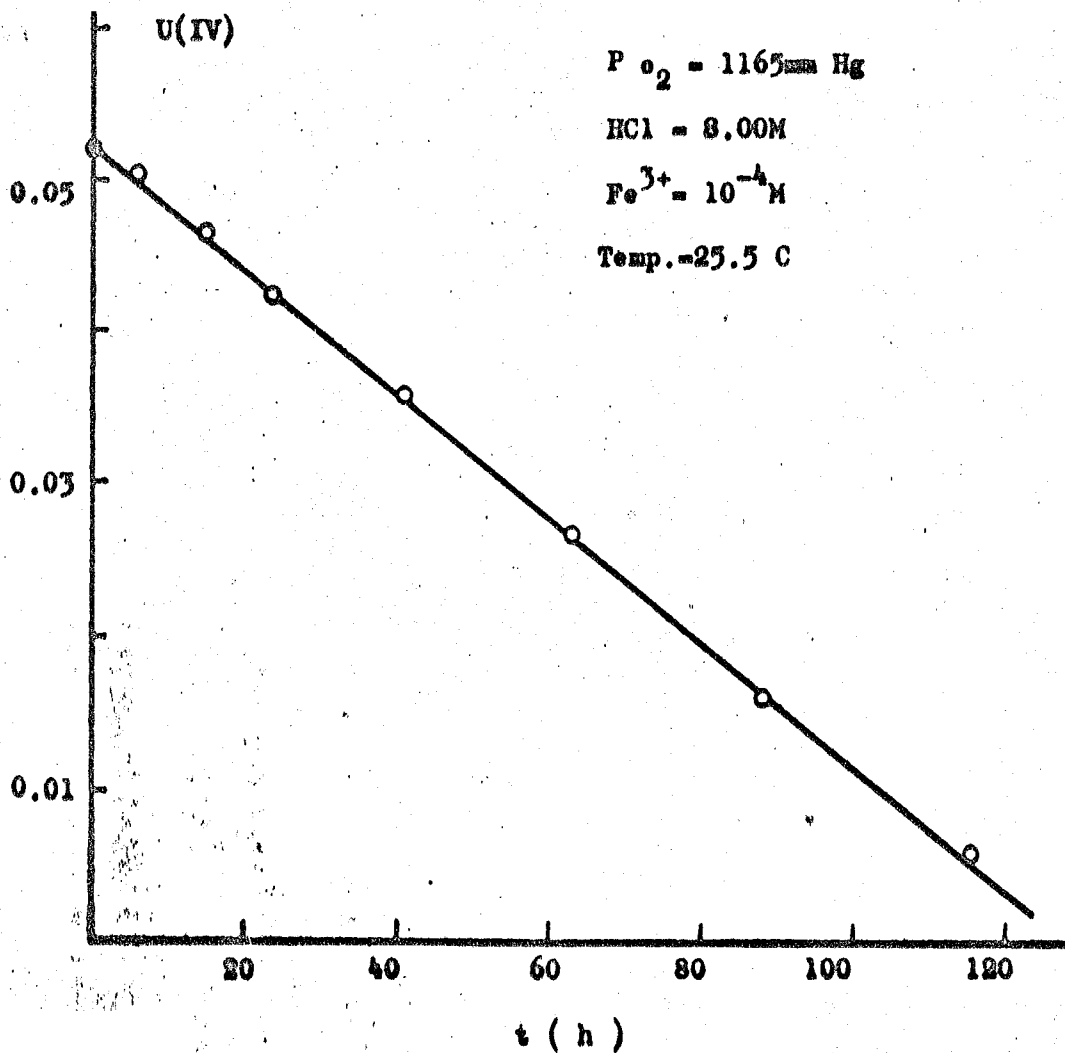
における U-HO_2 の切断が律速段階ならば、反応
 速度は U-HO_2 の濃度に依存することになるが、

HO_2 が非常に反応活性で、 U-HO_2 の生成が極めて迅速であるとする (実際には、 HO_2 は殆んど存在しないものと考え) U-HO_2 の濃度は U(IV) には無関係と思われる。従って、反応速度も U(IV) に関して零次になり、 Fe^{3+} の濃度および酸素の圧力だけに依存することになる。

ニつの機構を比較した場合、速度論的な立場からは後者の機構がより妥当のように思われるが、反応中間体として仮定した U-HO_2 の存在には、なお問題が残されている。

現在の段階では、これらの機構によって結論をくだすことは困難であるが、すでに多くの実験によって、近い将来にはこれらの問題も解消されるものと思われる。

Fig.(6) Autoxidation of U(IV)



$$\frac{d(U(IV))}{dt} = k \quad (16)$$

Fig.(7)

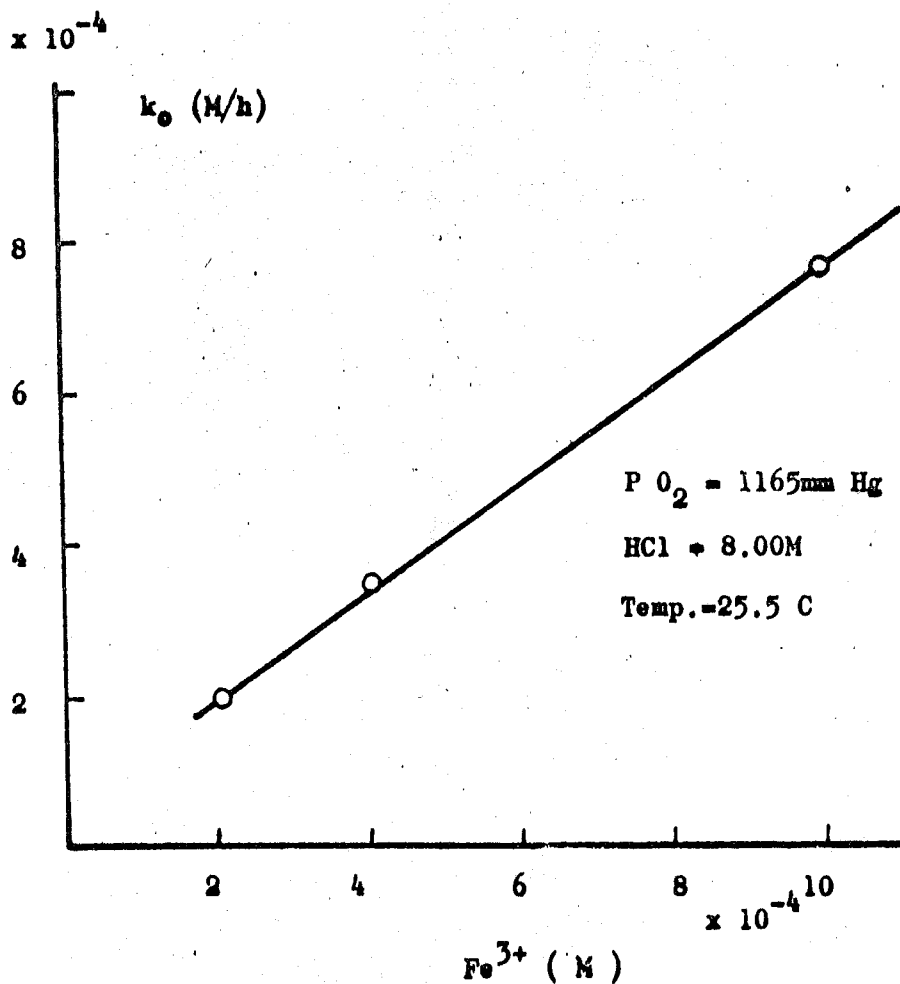


Fig.(8)

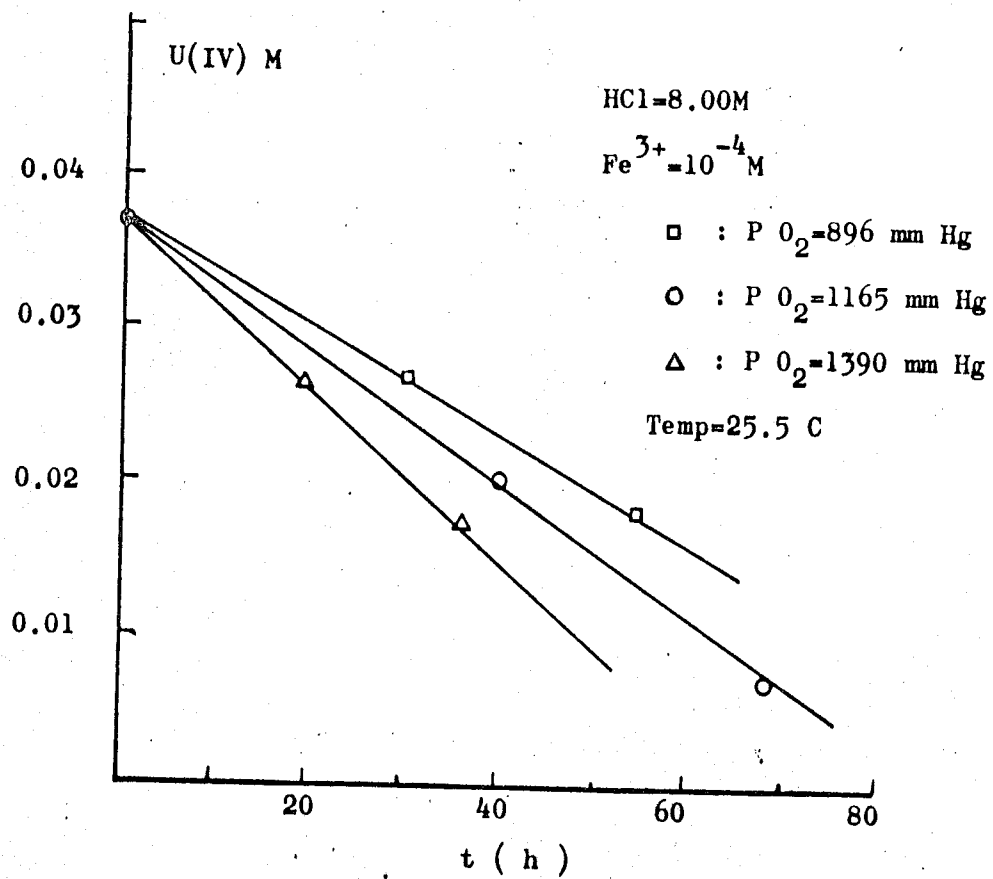


Fig.(9)

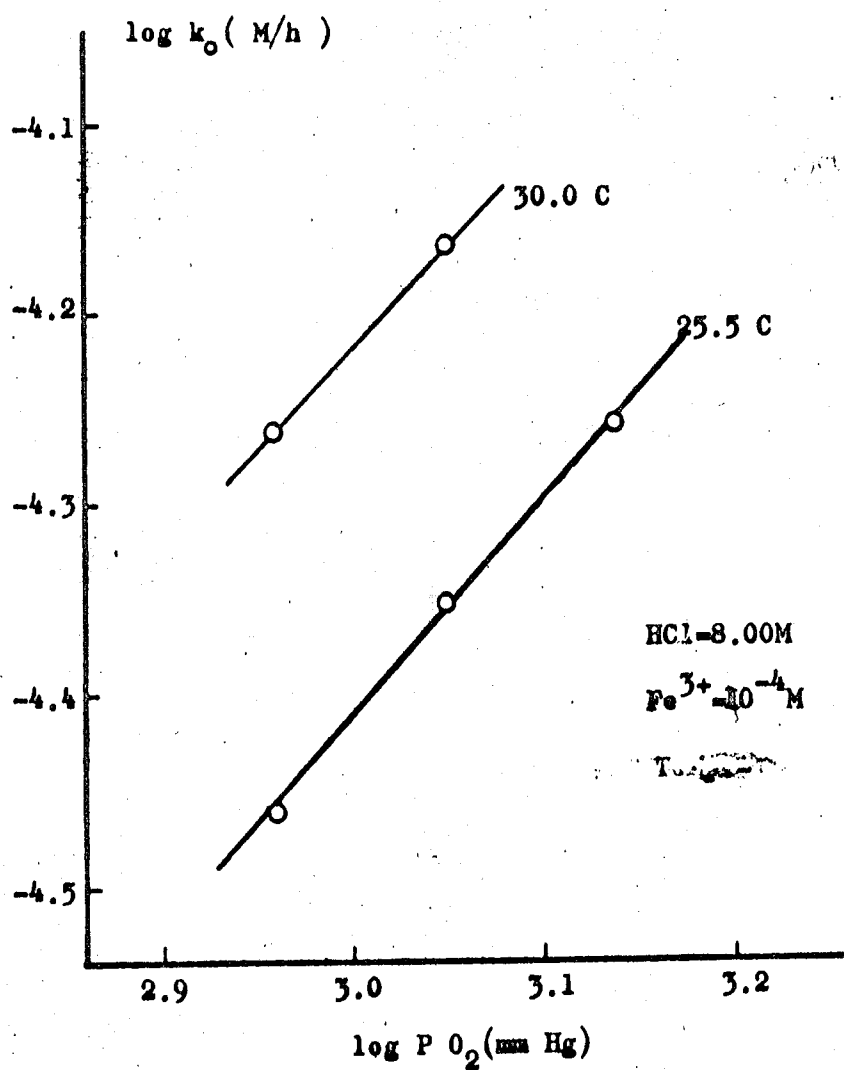


Fig.(10) Autoxidation of U(IV)

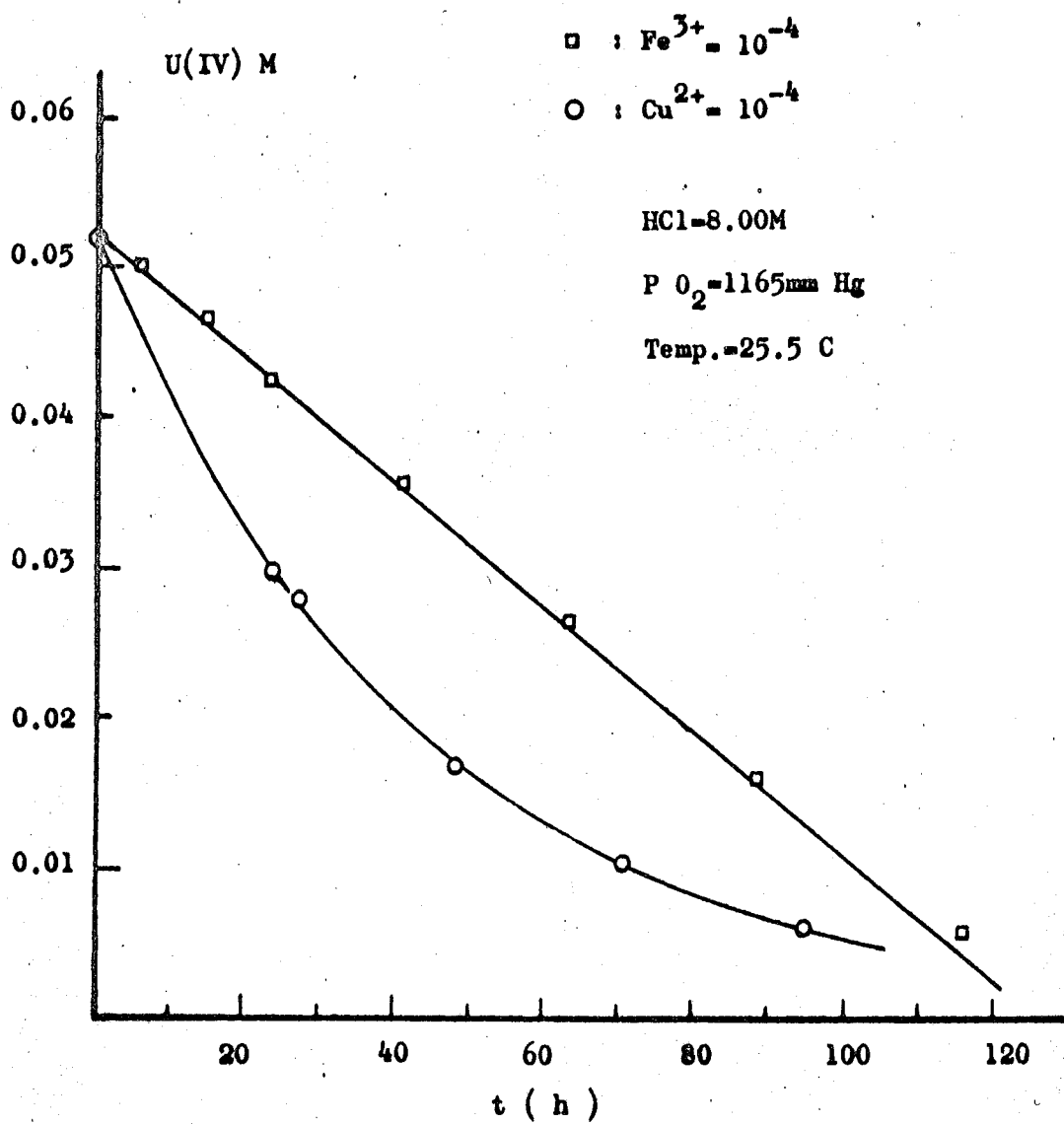
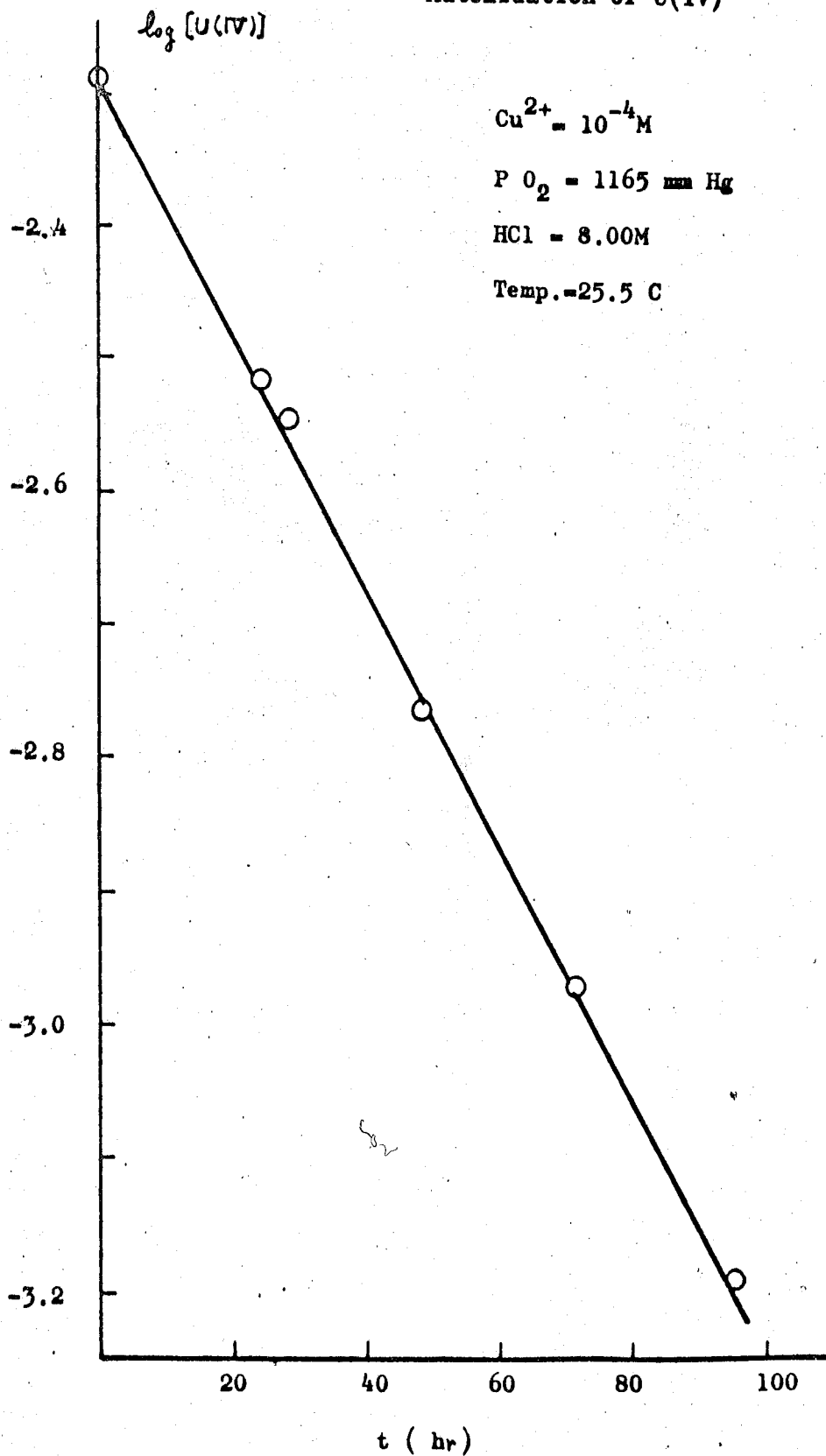


Fig.(11)

Autoxidation of U(IV)



文 献

- (1) (a) D. L. Ball and J. O. Edwards, *J. Phys. Chem.*, 62, 343 (1958)
 (b) T. W. Newton and F. B. Baker, *J. Phys. Chem.*, 69, 176 (1965)
 (c) T. W. Newton and F. B. Baker, *ibid.*, 70, 1943 (1966)
- (2) (a) E. Abel, *Mh. Chem.*, 87, 354 (1955)
 (b) E. Abel, *Mh. Chem.*, 85, 949 (1954)
- (3) H. Nord, *Acta, Chem., Scand.*, 9, 430 (1955)
- (4) Halpern and Smith, *Can. J. Chem.*, 34, 1419 (1956)
- (5) R. H. Betts, *Can. J. Chem.*, 33, 1780 (1955)
- (6) 参考文献 II (a)
- (7) 参考文献 II (b)
- (8) Gordon and Taube, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 16, 272
 (1961)
- (9) Wendell and Latimer, "Oxidation Potentials",
 Second Edition, Prentice-Hall, Inc.
 Englewood Cliffs, N. J.

謝 辞

本論文作成にあたって、終始御指導をいただきました
東京工業大学 垣花秀武教授、並びに福富博助教授に
深く感謝の意を表します。

また、論文作成に御協力いただいた垣花、福富研究室
の皆様 並びに動力炉核燃料開発事業団 梶田浩三氏に
感謝いたします。