



Title	硝酸水溶液におけるウラン酸化物の溶解反応の速度論的研究
Author(s)	大橋, 弘士; Ohashi, Hiroshi; 加藤, 俊二 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 86, 45-56
Issue Date	1978-02-03
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/41453
Type	departmental bulletin paper
File Information	86_45-56.pdf



硝酸水溶液におけるウラン酸化物の 溶解反応の速度論的研究

大橋 弘士* 加藤 俊二** 諸住 高*

(昭和 52 年 8 月 31 日受理)

Kinetic study on dissolution of uranium oxides in a nitric acid solution

Hiroshi OHASHI Shunji KATO Takashi MOROZUMI

(Received August 31, 1977)

Abstract

The dissolution of uranium dioxide, triuranium octaoxide and uranium trioxide was studied in nitric acid solutions of various concentrations at various temperatures. The dissolution rate, in general, increased in magnitude by the sequence of $UO_2 < U_3O_8 < UO_3$. Uranium dioxide obeyed a linear law in nitric acid of low concentration, while it obeyed a parabolic law at higher concentrations. If the dissolution occurred at temperatures higher than $35^\circ C$ or in a solution of higher concentration than 3N, triuranium octaoxide invariably obeyed a simple parabolic law. However, at low temperatures or at low concentrations, the dissolution proceeded through two distinct stages, which were separated by an intermediate induction period up to several hours. The first stage, in which the rate controlling step seemed to be the diffusion of a proton through the surface layer formed during the dissolution, obeyed a parabolic law. In contrast, the second stage obeyed a linear law which was interpreted by assuming a electrochemical mechanism. Finally, the dissolution of uranium trioxide obeyed a linear law, and in this case an interpretation was given on the basis of a different electrochemical mechanism.

1. 緒 言

ウラン酸化物の溶解反応は、浸出法によるウラン鉱石からの精錬、核燃料の湿式再処理工程における基本となる反応である。したがって、硫酸、硝酸および炭酸ナトリウム-炭酸水素ナトリウム等の各種水溶液において、二酸化ウラン、八酸化三ウランおよび三酸化ウランの溶解反応の研究が多数なされている^{1)~10)}。最近、再処理工程において環境へのトリチウムの放出を避けるために、従来のピューレックス法に乾式法の工程であるボロキнденション・プロセスを付加する動きがあり、二酸化ウランよりも、高次の酸化物の硝酸溶液における溶解性がとくに注目されている。ウラン酸化物の溶解反応の速度および機構は、その酸化度と反応条件によって相違することが定性的に知られている。しかし、系統的な研究が少ないので、本研究は硝酸水溶液におけ

* 原子炉材料科学講座

** 現在は電力中央研究所エネルギー・環境技術研究所

る二酸化ウラン、八酸化三ウランおよび三酸化ウラン粉末の溶解速度を測定し、酸化度による溶解挙動を比較するとともに、不均一反応速度式を適用して解析を行い、溶解機構の差違を明らかにしたものである。

2. 方 法

2.1 試 料

実験に用いた試料は、二酸化ウラン (UO_2)、八酸化三ウラン (U_3O_8) および三酸化ウラン (UO_3) の粉末である。

二酸化ウランは国産某社製の市販品を用いた。公称純度は99.927% Uであり、主な不純物は $\text{Al} < 10$, $\text{Ca} < 10$, $\text{Cr} < 100$, $\text{Fe} 500$, $\text{Mn} 10$, $\text{Ni} 50$, $\text{Si} 10$, $\text{W} < 20$ および $\text{Zn} < 10$ ppm である。160°C 加熱減量が約0.1%であった。O/U比は2.04で酸素過剰型であり、Ar吸着によるBET表面積は1.48 m^2/g 、密度は9.4 g/cm^3 であった。

三酸化ウランは純度99.0%以上の市販特級試薬の硝酸ウラニルを空気開放下において、500°C、2時間、電気炉中で焼成して調製した。焼成後の試料のO/U比は2.994、BET表面積は約9.4 m^2/g 、密度は4.5 g/cm^3 であった。

八酸化三ウランは上記の三酸化ウランをさらに700°C、空気開放下において、2時間加熱することによって得た。そのBET表面積は4.5 m^2/g 、密度は7.8 g/cm^3 であった。

各酸化物試料のX線回折像をASTMカードの既往のデータと照合して同定した結果、いずれも単相からなることを確認した。

試料粒子が球形であると近似し、BET表面積 S と密度 ρ から二酸化ウラン、八酸化三ウランおよび三酸化ウランの一次粒子の平均半径 r_0 を $r_0 = 3/\rho S$ によって求めてみると、それぞれ2,200 Å, 850 Å および700 Å となった。

2.2 測定装置と測定操作

溶解速度の測定には、体積1ℓのハリオ・ガラス製セパラブル・フラスコと、4個の共通摺合わせネックのついたセパラブル・カバーを組合わせた反応容器を用いた。3個のネックには、それぞれ、気体送入用ジョイント、冷却器じゃ管および温度計が取り付けられ、残りの1個を試料投入および溶液採取口として使用した。

測定に用いた試験溶液はいずれも市販特級試薬と再蒸留水とによって調製した。

反応容器に500 $\text{m}\ell$ 、所定濃度の硝酸水溶液を入れ、恒温槽中で所定温度に到達させたのち、精秤した試料を投入し反応を開始させた。所定時間ごとに溶液採取口からガラス・フィルターを介して、5 $\text{m}\ell$ の溶液をピペットで採取し、ただちに再蒸留水で約700 $\text{m}\ell$ に希釈して反応を止め、急速濾過して不溶解酸化物を分離除去し、溶解分についてオキシソ法¹⁾により400 nmの波長で比色分析して溶解量を求めた。

溶解反応にたいする雰囲気の効果を検討するために、必要に応じて、窒素あるいは空気を反応容器に送入了。通常は、テフロン被覆のマグネティック・スタラーで溶液をかきまぜた。

3. 実験結果と考察

3.1 溶解速度の測定結果

二酸化ウラン、八酸化三ウランおよび三酸化ウランの各種濃度の硝酸による溶解速度の測定結果をFig. 1~4に示す。

再処理工程における二酸化ウランの溶解剤としては、11ないし13Nの沸騰硝酸溶液が実用

されている。これに類似した実験条件として、70°Cの11N硝酸溶液において二酸化ウランの溶解速度の測定を試みた。しかし、この条件においては、二酸化ウラン粉末は、ほとんど瞬時に溶解したために、その速度を測定することは不可能であった。また、30°Cの1N硝酸溶液において

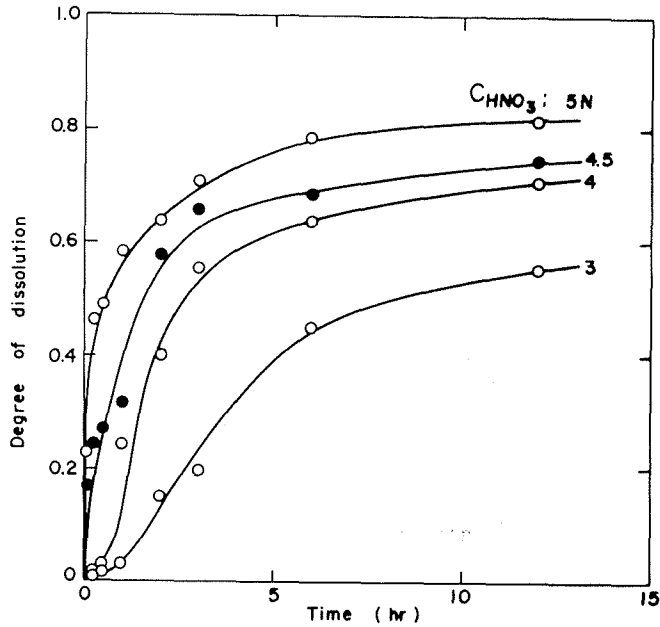


Fig. 1. Dissolution of uranium dioxide in aerated nitric acid.

Volume of solution, 500 ml.

Temperature, 50°C.

Weight of sample, 500 mg.

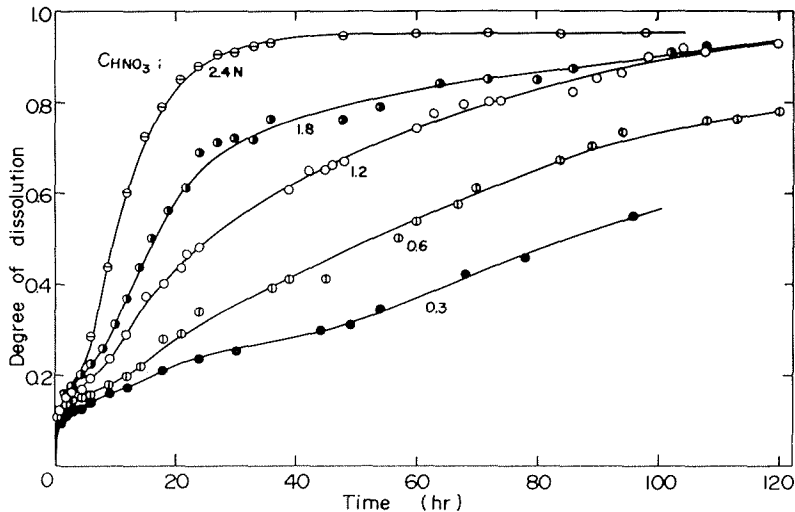


Fig. 2. Dissolution of triuranium octaoxide in aerated nitric acid.

Volume of solution, 500 ml.

Temperature, 30°C.

Weight of sample, 500 mg.

は、二酸化ウランの溶解は極めて緩徐であり、この場合にも、速度の測定は不可能であった。そこで、以下の実験は、30°Cの3ないし5N硝酸溶液において行った。

溶解率を時間にたいしてプロットした結果を Fig. 1 に示す。硝酸濃度が低い場合には、溶解は初期の誘導期間を経て急速に進行し、後期にはやや緩徐になり、最終的には完全溶解した。

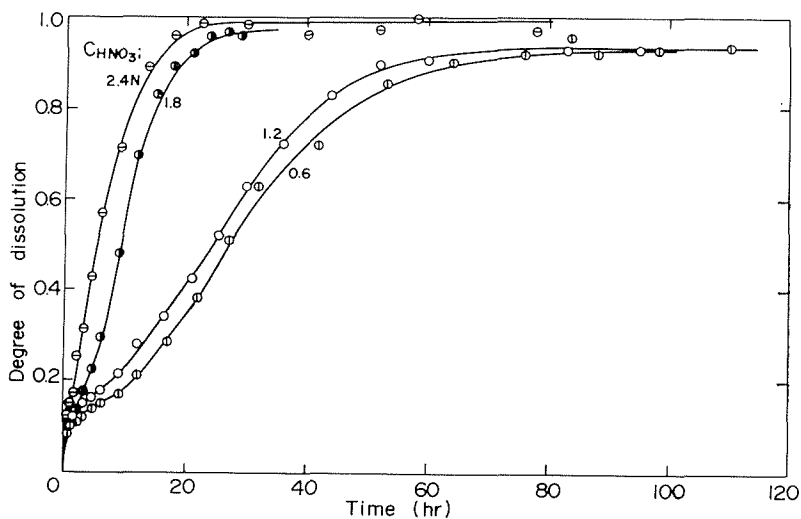


Fig. 3. Dissolution of triuranium octaoxide in nitrogen-saturated nitric acid.

Volume of solution, 500 ml.

Temperature, 30°C.

Weight of Sample, 500 mg.

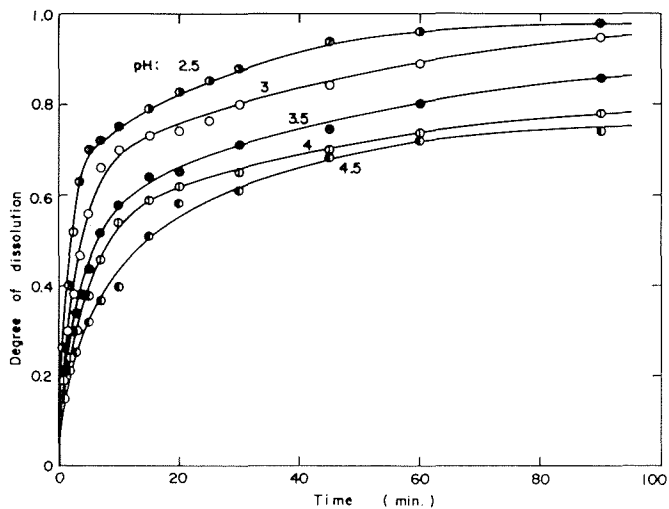


Fig. 4. Dissolution of uranium trioxide in aerated nitric acid.

Solution, $\text{HNO}_3 + 1 \text{ mol/l } \text{CH}_3\text{COONa}$, 500 ml.

Temperature, 30°C.

Weight of sample, 50 mg.

硝酸濃度が高い場合には、初期の誘導期間が観測されないが、濃度の低い場合と類似の経過を示した。

30°C の硝酸水溶液における八酸化三ウランの溶解速度を測定し、溶解率の時間的変化として、Fig. 2 と 3 に示した。八酸化三ウランの溶解は誘導期間を経て 2 段階に進行することが見出された。しかし、溶解速度がさらに高い条件（高温または高濃度）においては誘導期間は現われず、溶解は 1 段階で進行した。硝酸濃度が増加すると溶解速度は増大した。

硝酸溶液における三酸化ウランの溶解速度は極めて高く、たとえば 30°C の pH 3 の溶液において 10 分間で約 70% 溶解した。他の pH における溶解速度も併せて Fig. 4 に示した。

各種のウラン酸化物の溶解速度を同一反応条件において比較すると、一般に、二酸化ウラン < 八酸化三ウラン < 三酸化ウランの順序になった。さらに、反応条件によって、速度則の変化の可能性がみられたので、この点につき以下に検討した。

3.2 速度則について

溶解率の時間的変化にたいして、不均一反応の速度式¹²⁾を適用して解析を行ってみた。試料粒子が球形であり、反応によっては外形不変であり、反応物あるいは生成物が反応界面と生成物一溶液界面との間を拡散する段階が律速段階である場合（内部拡散律速）には、溶解は放物線則にしたがい、Jander の式

$$1 - (1 - x)^{1/3} = k_{1/2} t^{1/2} \quad (1)$$

が適合する。ここで、 x は溶解率、 $k_{1/2} = (2DC)^{1/2}/r_0$ は見かけの反応速度定数、 D および C は拡散種の拡散定数および溶液内濃度、 r_0 は球形と仮定した粒子の半径、 t は溶解時間を示している。一方、反応中外形不変であって、固体表面上の反応が律速の場合（化学反応律速）および外径が反応の進行と共に減少し、かつ固体と溶液の間の液境膜内を拡散する段階が律速段階である場合（外部拡散律速）には、速度式は直線則

$$1 - (1 - x)^{1/3} = k_1 t \quad (2)$$

となる。ここで、見かけの速度定数は $k_1 = k_0 C / r_0 d_s$ であり、 k_0 は単位表面積あたりの速度定数、 d_s は固体の比重である。 x 、 t 、 C および r_0 は (1) 式の場合と同様な内容を示している。(1) および (2) 式を直接適用する前に

$$1 - (1 - x)^{1/3} = k t^n \quad (3)$$

という一般式を適用し、測定条件による時間指数 n の相違を調べてみた。

3.2.1 二酸化ウラン

Fig. 1 の実測値に上述の解析式を適用して Fig. 5 のような結果を得た。硝酸濃度が 3 ないし 4N の場合には、溶解反応の主要部分において $n=1$ となり、直線則にしたがうことを示した。硝酸濃度が高くなると n 値は 1 より小さくなり、4.5N 以上では Jander の式が適合した。

3.2.2 八酸化三ウラン

Fig. 2 の空気送入条件における測定値に (3) 式を適用してみたところ、溶解の第 1 段階ではおおよそ $n=0.5$ 、第 2 段階ではおおよそ $n=1$ となった。そこで、第 1 段階にたいしては (1) 式、第 2 段階にたいしては (2) 式を適用して Fig. 6 および Fig. 7 の結果を得た。Fig. 6 と 7 から速度定数を求め、Fig. 8 の A-1 および A-2 の結果を得た。Fig. 3 の窒素送入条件における測定値にたいする同様な解析の結果は Fig. 8 の B-1 および B-2 に示すとおりである。空気送入条件における第 1 段階の溶解の速度定数は硝酸濃度のおおよそ 0.5 次となり、この条件において八酸化三ウランの溶解が (1) 式の速度則に従うことと整合した。しかし、この場合においても、硝酸濃

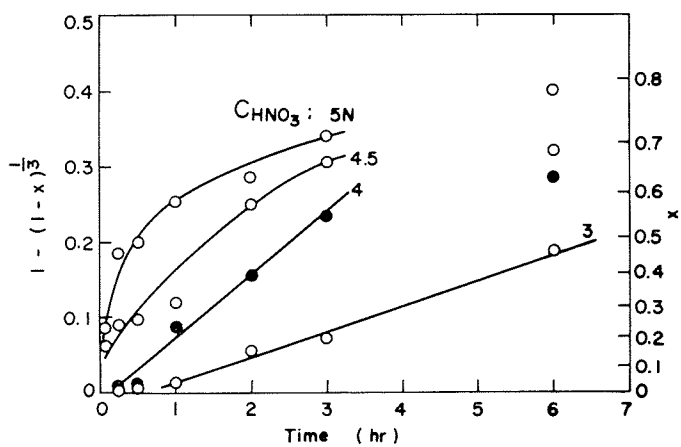


Fig. 5. Plot of data in Fig. 1 after Eq. (2).

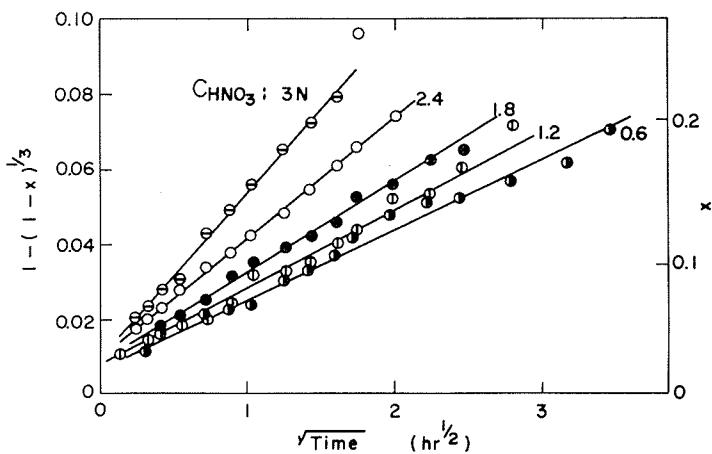


Fig. 6. Plot of data in Fig. 2 after Eq. (1).

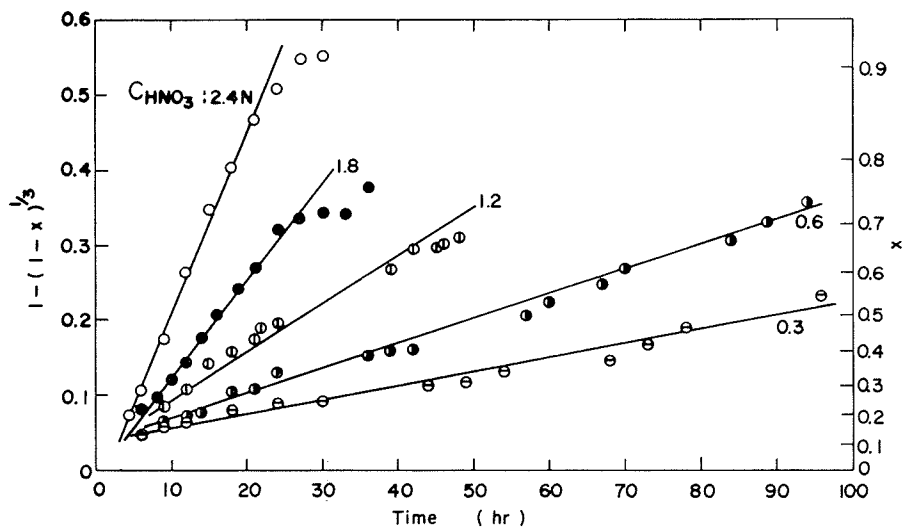


Fig. 7. Plot of data in Fig. 2 after Eq. (2).

度が高いとこの関係から正のずれを生じた。窒素送入条件においては第1段階の溶解の速度定数は低濃度の硝酸においては空気送入条件の場合よりも小さく、高濃度の場合には逆に大きくなる傾向を示した。

第2段階の溶解の速度定数は低濃度においては硝酸濃度の約1次に比例しており、窒素送入条件の方が空気送入条件の場合よりも高い溶解速度を示すことが見出された。

2.4Nの硝酸水溶液において得た溶解速度定数の Arrhenius プロットを Fig. 9 に示す。活性化エネルギーは第1段階の溶解にたいしては 11.0 kcal/mol, 第2段階の 35°C 以下の直線則にしたがう部分にたいしては 15.7 kcal/mol (空気送入条件) と 35.8 kcal/mol (窒素送入条件), また, 第2段階の 35°C 以上の放物線則にしたがう部分では 6.3 kcal/mol (窒素送入条件) と 6.4 kcal/mol (空気送入条件) となった。

3.2.3 三酸化ウラン

三酸化ウランにたいして (3) 式を適用してみたところ $n=0.65\sim 1.0$ の範囲にあったので, $n=1$ と近似して (2) 式によるプロットをして Fig. 10 を得た。速度定数を求め pH にたいしてプロットすると, Fig. 11 のようになり, その勾配から溶解速度が水素イオン活量, a_{H^+} , の 0.24 次に比例することが見出された。また, 活性化エネルギーは約 5.3 kcal/mol となった (Fig. 9)。

3.2.4 速度則のまとめ

以上, 硝酸溶液におけるウラン酸化物の溶解速度則を単純化して述べたが, 実際にはそれほど単純ではない。たとえば, 測定条件が相違すると (3) 式の時間指数が変わりうる。測定条件と結果をまとめて示すと Table 1 のようになる。

3.3 溶解機構についての考察

3.3.1 二酸化ウラン

前述のように, 硝酸水溶液における二酸化ウランの溶解の速度則は, 低濃度の硝酸においては直線則であるが, 高濃度では放物線則になるという結果が得られた。従来は直線則にしたがうという報告しかない。測定データが少なく確定はできないが, 硝酸濃度の違いによって溶解機構が変わる可能性がある。

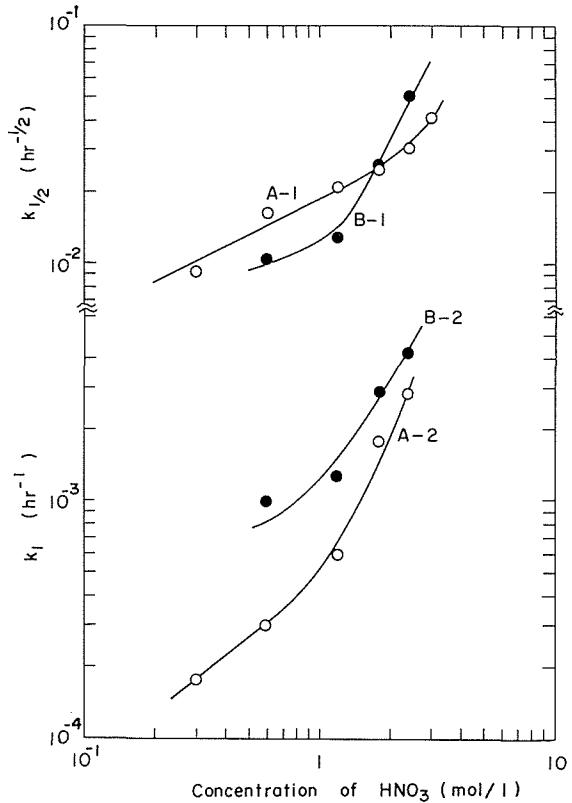


Fig. 8. Dependence of rate constant of triuranium octaoxide on concentration of nitric acid (30°C).

Curve	Atmosphere	Stage of dissolution
A-1	Air	First
A-2	Air	Second
B-1	N ₂	First
B-2	N ₂	Second

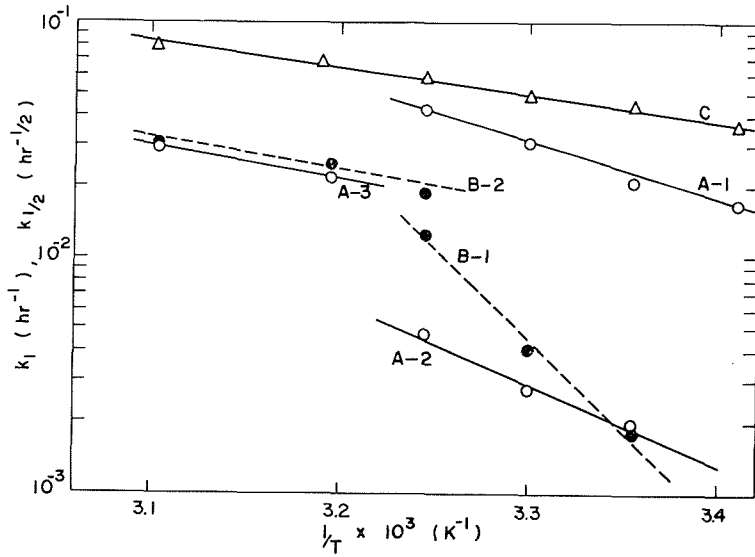


Fig. 9. Arrhenius plot for various experimental conditions.

Solution, 2.4N HNO₃ for U₃O₈, HNO₃+1 mol/l

CH₃COONa, pH 4 for UO₃.

Atmosphere, A: Air, B: N₂, C: Air.

Curve	Sample	Stage of dissolution	Activation energy (kcal/mol)
A-1	U ₃ O ₈	First	11.0
A-2	U ₃ O ₈	Second	15.7
A-3	U ₃ O ₈	Second	6.4
B-1	U ₃ O ₈	Second	35.8
B-2	U ₃ O ₈	Second	6.3
C	UO ₃	—	5.3

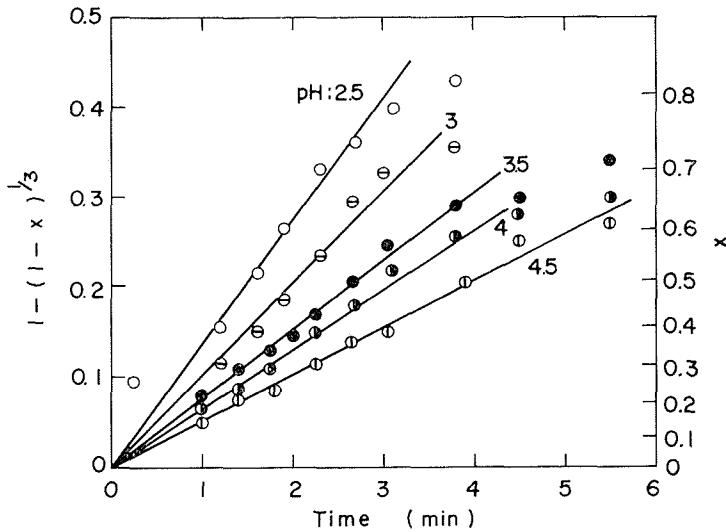


Fig. 10. Plot of data in Fig. 4 after Eq. (2).

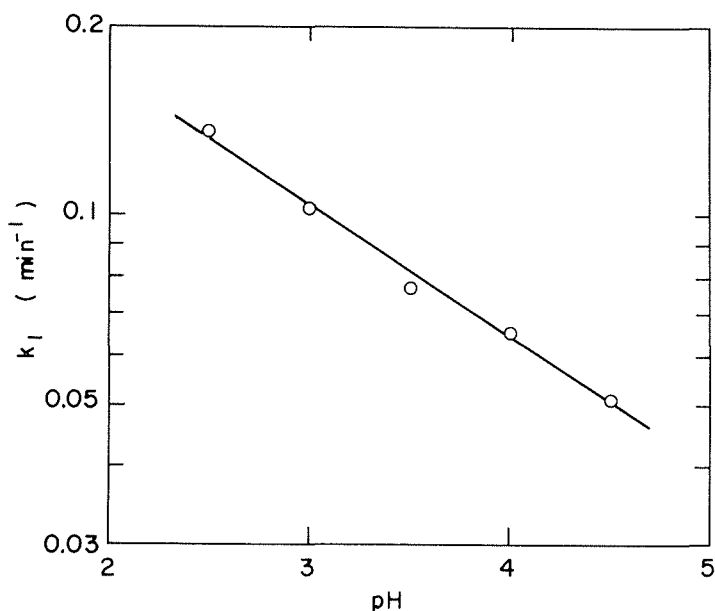


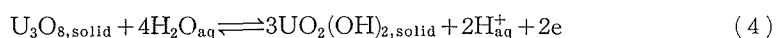
Fig. 11. Dependence of rate constant of uranium trioxide on pH.
Solution, aerated HNO₃+1 mol/l CH₃COONa, 500 ml.
Temperature, 30°C.

Table 1. Summary of rate law of dissolution of uranium oxides in nitric acid

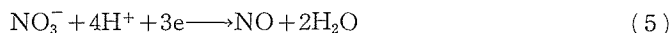
Sample	Atmosphere	Temperature (°C)	Stage of dissolution	Time exponent, n , in Eq. (3)	Rate law	Order of k_1 or $k_{1/2}$ on pH	Activation energy (kcal/mol)
UO ₂	Air	30	—	0.5 ~1.0	Linear (low concentration) Parabolic (high concentration)	—	—
U ₃ O ₈	Air	20~35	First	0.25~0.45	Parabolic	0.57	11.0
U ₃ O ₈	Air	20~35	Second	0.8 ~1.25	Linear	1	15.7
U ₃ O ₈	Air	40~50	Second	0.5	Parabolic	—	6.4
U ₃ O ₈	N ₂	25~35	First	0.25~0.5	Parabolic	0.83	—
U ₃ O ₈	N ₂	25~35	Second	0.95~1.5	Linear	1	35.8
U ₃ O ₈	N ₂	35~50	Second	0.5	Parabolic	—	6.3
UO ₂	Air	20~50	—	0.65~1.0	Linear	0.24	5.3

3.3.2 八酸化三ウラン

本研究に用いた硝酸濃度範囲において、安定に存在しうるウランのイオン種は、6価のウラン・イオン、UO₂²⁺、かそのニトрат錯体、UO₂(NO₃)⁺、である。したがって、八酸化三ウランの溶解反応が継続的に進行するためには、八酸化三ウランの酸化反応とそれにカップルして局部的還元反応が起こる必要がある。八酸化三ウランの酸化は、たとえば



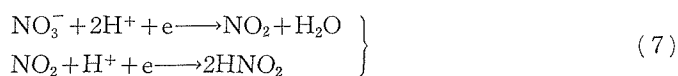
であり、これとカップルする還元反応は、酸素が不在であれば



または



である。高濃度の硝酸溶液においては、その他に



などの反応も加わりうる。

また、酸素の共存下では、さらに



とカップルする。

溶解の第1段階の反応は Jander の式 [(1)式] で表すことができ、低濃度の硝酸水溶液においては、速度定数は硝酸濃度の約 1/2 次に比例している。低濃度の硝酸は完全に解離していると考えられ、硝酸濃度と水素イオン活量の間に比例関係が成立するので、

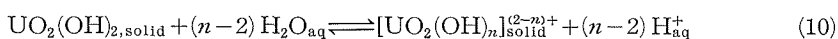
$$k \propto a_{\text{H}^+}^{0.5} \quad (9)$$

とも書くことができる。

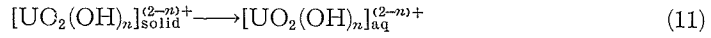
同様な溶解速度の水素イオン活量依存性は古市ら¹³⁾が酸化鉄の酸溶解速度について、また、石淵ら¹⁴⁾が五酸化バナジウムの酸溶解速度について見出している。これにたいして、古市らは反応物であるプロトンの固体内拡散を律速と考え、また、石淵らは生成物である VO_2^+ が、溶解にともなって生成する固体表面層を拡散する過程が律速であると結論している。古市らあるいは石淵らと同様な推論が八酸化三ウランの第1段階の溶解にたいしても可能であるかもしれない。(1)式を導く基礎的な考え方として、固体表面の生成物層が時間とともに増加するとしている。また、拡散律速を仮定すれば、他の素過程たとえば生成物—溶液および生成物—原物質の両界面における化学反応はそれにくらべて速くなければならない。その場合でも、固液界面の反応が生成物と内部の八酸化三ウラン界面における反応にくらべて速ければ、生成物の蓄積は起こらず、生成物は次第に消滅し、拡散抵抗が小さくなり、拡散支配の状態は自動的に消滅するはずである。これにたいし、もし、固体内部の八酸化三ウランと生成物の界面における反応過程のほうが溶液界面での溶解過程より速ければ、生成物層の成長が起こり、拡散抵抗支配の状態を出現し、(1)式の関係为满足することもありうる。著者は反応速度の H^+ 活量依存性から、第1段階の溶解は生成物層中のプロトンの拡散によって律速されるものと一応考えているが、ただしこの場合、生成物の内部界面反応の速度が、溶液界面反応の速度を上まわる条件が設定されることを前提とする。

八酸化三ウランの溶解の第2段階は、低濃度の硝酸水溶液においては直線則にしたがい、その速度定数は C_{HNO_3} に比例した。この場合には、律速段階は固体表面の化学反応あるいは H^+ イオンの固液界面の拡散のいずれかであると考えられる。活性化エネルギーが大きいので、前者の可能性が極めて高い。この反応にたいしては次のような電気化学的な考え方^{15),16)}によって溶解機構を解釈できる

(4)式にひきつづく過程として



により反応中間体が生成する。この中間体が固相から液相へ移行する場合、



という過程が律速すると仮定すれば以下のようなになる。この際、反応中間体中のオール橋、 $\text{OH}_{\text{solid}}^-$ は



により水を生成するとする。

この(12)式の反応が擬平衡にあると仮定すると、固液界面の電位差、 Δg は

$$\begin{aligned} \Delta g &= \{\mu_{\text{OH}^-_{\text{solid}}} + \mu_{\text{H}^+_{\text{aq}}} - \mu_{\text{H}_2\text{O}_{\text{aq}}}\} / F \\ &= \Delta\mu_0 / F + (RT/F) \ln \{a_{\text{OH}^-_{\text{solid}}} \times a_{\text{H}^+_{\text{aq}}}\} \end{aligned} \quad (13)$$

となる。ここで、 F は Faraday 定数、 R は気体定数、 μ は化学ポテンシアル、 $\Delta\mu_0$ は(12)式の反応の標準自由エネルギー変化である。(11)式の反応の速度、 v は

$$v = k' a_{[\text{UC}_2(\text{OH})_n]_{\text{solid}}^{(2-n)+}} \exp [\alpha(2-n) F \Delta g / RT] \quad (14)$$

となる。(4)式および(10)式の反応の平衡定数を、それぞれ、 K_1 、 K_2 とし、(13)式を(14)式に代入すると

$$v = k' K_1^{1/3} K_2 a_{\text{OH}^-_{\text{solid}}}^{\alpha(2-n)} a_{\text{H}^+_{\text{aq}}}^{(4/3-n+\alpha(2-n))} \quad (15)$$

となる。 $a_{\text{OH}^-_{\text{solid}}}$ を一定と仮定すると

$$v = k a_{\text{H}^+_{\text{aq}}}^{(4/3-n+\alpha(2-n))} \quad (16)$$

となる。測定結果によれば、 $4/3-n+\alpha(2-n)=1$ である。 $\alpha=0.5$ と仮定すれば¹⁶⁾、 $n \approx 1$ となる。これに相当するのは溶解化学種が $\text{UO}_2(\text{OH})^+$ の場合のみである。他の化学種であれば n は 0, 2, 3 という値になる。

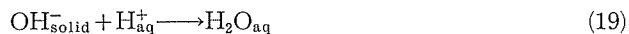
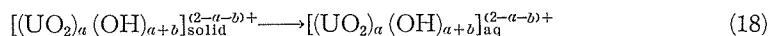
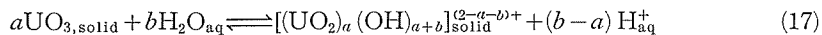
ウラニル・イオンのニトロ錯体の安定度定数は小さいので、以上の議論では、この錯体の生成を無視した。

3.3.3 三酸化ウラン

硝酸水溶液における三酸化ウランの溶解は直線則にしたがいがいい、その速度定数は $a_{\text{H}^+}^{0.24}$ に比例した。pH 緩衝剤として CH_3COONa の添加によって pH 調整を行った場合と硝酸塩による場合とでは、実験の pH 範囲について、同一 pH における溶解速度は一致した。すなわち、アニオン効果が見出されなかった。また、一定の pH で硝酸イオン濃度が増加しても、1.5N NO_3^- までは溶解速度に変化が見られず、それ以上の濃度でわずかに溶解速度が増加するにとどまった。したがって、少なくとも、硝酸イオンの錯体形成による影響は一応無視できよう。

反応速度定数が水素イオン活量の 0.24 次に比例するために、反応が固液界面における H^+ イオンの拡散律速であるという考え方は捨てられる。そこで、固体表面における化学反応律速の可能性を前述の電気化学的考え方^{15),16)} にのっとって検討する。

三酸化ウランにおいてはウランは +6 価であり、最も安定な原子価状態にある。したがって溶解に際して、酸化還元を受けることはなく、単純に溶解が進行すると考えて差し支えない。そこで、次のような反応中間体を経過する溶解機構を考えてみた。



ここで、 $[(\text{UO}_2)_a(\text{OH})_{a+b}]_{\text{solid}}^{(2-a-b)+}$ は固体表面生成物、 $[(\text{UO}_2)_a(\text{OH})_{a+b}]_{\text{aq}}^{(2-a-b)+}$ は溶液中の溶解化学

種である。後者は低 pH では H^+ の作用により UO_2^{2+} になりうる。また、 OH^-_{solid} は反応中間体中のオール橋である。(19) 式の反応が擬平衡にあると仮定すると、固液界面の電位差、 Δg は (13) 式で表される。

(18) 式の反応の速度、 v は

$$v = k'' a_{U(VO_2)_2(OH)_{a+b}}^{(2-a-b)+} \exp [\alpha(2-a-b) F \Delta g / RT] \quad (20)$$

となる。(17) 式の平衡定数を K_3 とし、(13) 式を (20) 式に代入すると

$$v = k' K_3 a_{OH^-_{solid}}^{\alpha(2-a-b)} \cdot a_{H^+_{aq}}^{\{\alpha(2-a-b)+(a-b)\}} \quad (21)$$

となる。 $a_{OH^-_{solid}}$ が一定であると仮定すると、

$$v = k a_{H^+_{aq}}^{\{\alpha(2-a-b)+(a-b)\}} \quad (22)$$

となる。ここで、 $k = k' K_3 a_{OH^-_{solid}}^{\alpha(2-a-b)}$ である。実測結果と比較すると $\alpha(2-a-b)+(a-b) = 0.24$ である。 $\alpha = 0.5$ と仮定すると¹⁶⁾、 $-0.5a + 1.5b = 0.76$ となる。 $a = 1$ の場合、 $b \approx 0.8$ となる。したがって、溶解化学種は $UO_2(OH)_2^{2+}$ すなわち $(UO_2)_2(OH)_4^{2+}$ であると推定される。ただし、活性化エネルギーが、化学反応律速としてはやや小さすぎることが上述の溶解機構を仮定する場合の難点となり、この点にはさらに検討の必要がある。

謝 辞 一部の実験を補助した竹内宣博君に謝意を表する。

参 考 文 献

- 1) R. L. Pearson and M. E. Wadsworth: Trans. Metall. Soc. AIME, **212** (1958), p. 294.
- 2) T. L. Mackay and M. E. Wadsworth: *ibid.*, **212** (1958), p. 597.
- 3) V. I. Spitsyn, G. M. Nesmeyanova and E. A. Kanevskii: Zh. Neorg. Khim., **5** (1960), p. 1938.
- 4) R. F. Taylor, E. W. Sharratt, L. E. M. de Chazal and D. H. Logsdail: J. appl. Chem. **13** (1963), p. 32.
- 5) F. Habashi and G. Thurston: energia nucleare, **14** (1967), p. 238.
- 6) M. Shabbir and R. G. Robins: J. appl. Chem. **18** (1968), p. 129.
- 7) P. A. Laxen: Report of National Institute for Metallurgy, Johannesburg, South Africa, No. 1031 (1970).
- 8) C. R. S. Needs and M. J. Nicol: *ibid.*, No. 1380 (1972).
- 9) M. J. Nicol and C. R. S. Needs: *ibid.*, No. 1448 (1972).
- 10) 大橋弘士, 五十川哲男, 諸住 高: 本誌, No. **77** (昭 50), p. 127.
- 11) K. Motojima, H. Yoshida and K. Izawa: Anal. Chem. **32** (1960), p. 1083.
- 12) 鍵谷 勤: 化学反応の速度論的研究法 (昭 45), p. 389, 化学同人.
- 13) 古市隆三郎, 佐藤教男, 岡本 剛: 工業化学雑誌, **68** (昭 40), p. 1178.
- 14) 石淵百合子, 岸 富也, 永井 隆: 電気化学, **42** (昭 49), p. 589.
- 15) M. Seo, R. Furuichi, G. Okamoto and N. Sato: Trans. JIM, **16** (1975), p. 519.
- 16) 瀬尾真浩, 佐藤教男: 防食技術, **25** (昭 51), p. 161.