



Title	安定度定数から推定されるウラニル-クロロ錯体の構造
Author(s)	大橋, 弘士; Ohashi, Hiroshi; 諸住, 高 他
Citation	北海道大學工学部研究報告, 135, 73-76
Issue Date	1987-05-30
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/42031
Type	departmental bulletin paper
File Information	135_73-76.pdf



安定度定数から推定されるウラニル-クロロ錯体の構造

大橋 弘士 諸住 高

(昭和61年12月27日受理)

The Structure of the Uranyl Chloro-Complex Determined with the Stability Constants

Hiroshi OHASHI and Takashi MOROZUMI

(Received December 27, 1986)

Abstract

The theory of ion pair formation, the outer-sphere complexation theory, for a dumbbell configuration of the uranyl ion was used to explain the ionic strength dependence of the stability constant of uranyl chloro-complex. In this model, it was assumed that the chloride ion interacted electrostatically with each of the uranium and oxide ions, and the distance was evaluated to be 0.3 nm between the uranium and chloride ions. This distance suggests that one of the water molecules coordinating with the uranium ion is replaced by a chloride ion and that a complex of the type $\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}^+$ is formed. One chloride ion and three water molecules coordinate around the uranium ion in the same plane, perpendicular to the long axis of the uranyl ion dumbbell. A semiempirical equation, $K_{os} = 0.0681 \exp \{1815 / \{1 + 17.05 (I/T)^{1/2}\} T\}$, was determined for the stability constant of the uranyl chloro-complex as a function of the ionic strength, I , and temperature, T .

1. 緒 言

著者ら¹⁾は、先に、ウラニルおよびトリウム-クロロ錯体の安定度定数のイオン強度依存性を Eigen²⁾ および Fuoss³⁾ によるイオン対生成理論によって説明した。それによると、トリウム-クロロ錯体については $\text{Th}^{4+}-\text{Cl}^-$ 間距離がおよそ 0.4 nm となり、トリウムイオンと塩化物イオンの間にちょうど水分子を 1 個介在させてイオン対を生成していることになるが、ウラニル-クロロ錯体については $\text{UO}_2^{2+}-\text{Cl}^-$ 間距離は約 0.19 nm となり、 UO_2^{2+} と Cl^- が直接接触しても短すぎる結果となった。後者の結果は、ウラニルイオンを 2 価の均一な電荷分布を持つ球対称イオンと仮定したことによるものであって、正しくは $[\text{O}-\text{U}-\text{O}]^{2+}$ と、 U^{6+} を中心として酸素イオンが一直線上に並ぶ、いわゆる亜鈴型構造をしているので、塩化物イオンに対する静電力の働き方は上の仮定とはかなり異っているはずである。本研究においては、ウラニルイオンの亜鈴型配置を想定して、ウラニルイオンと塩化物イオンとのイオン対生成の静電相互作用と、それに基づくウラニル-

クロロ錯体の安定度定数のイオン強度依存性を再検討し、その結果をもとにこの錯体の構造を明らかにした。

2. 亜鈴型ウラニルイオン構造と塩化物イオン間の静電相互作用

ウラニルイオンと塩化物イオン間の静電相互作用を計算するにあたって、各イオン間の相対位置を Fig. 1 に示すように仮定した。ShanonとPrewitt⁴⁾によれば、 U^{6+} と O^{2-} 間の距離 l は 0.176 nm である。 O^{2-} のイオン半径は 0.140 nm であるので、 UO_2^{2+} を構成する各イオンが剛体球であれば、ウラニルイオン中の U^{6+} イオンの半径は最大で 0.036 nm となり、単独の U^{6+} イオンの半径、 0.073 nm^4 の約 1/2 である。 Cl^- は U^{6+} による引力と O^{2-} による斥力の合成静電力

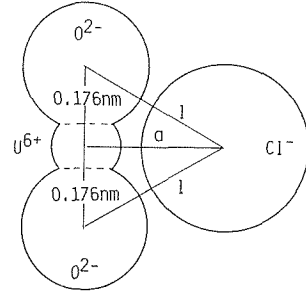


Fig. 1 Orientation of ligands around the uranium in the uranyl chloro-complex.

を受けることになるので、 $U^{6+}-O^{2-}$ イオンを結ぶ軸に垂直の方向に U^{6+} と直面して位置することになる。したがって、 $U^{6+}-Cl^-$ 間距離を a とすると、 $O^{2-}-Cl^-$ 間距離は $r = \sqrt{(l^2 + a^2)}$ となる。

Eigen²⁾ および Fuoss³⁾によれば、外圏錯体の安定度定数は次式によって陽イオン表面における陰イオンのポテンシャルエネルギー $u(a)$ と関係づけられている。

$$K_{os} = \frac{4\pi N a^3}{3000} \exp \left\{ -\frac{u(a)}{kT} \right\} \quad (1)$$

この考え方を拡大し、 UO_2^{2+} の場合は、構成する各イオンの静電相互作用による合成ポテンシャルエネルギーにも適用できるものとする。この合成ポテンシャルエネルギーは

$$u(a) = \frac{e^2}{\epsilon a} \left\{ z_U z_{Cl} + \frac{2z_O z_{Cl} a}{\sqrt{l^2 + a^2}} \right\} - \frac{e^2 \kappa}{\epsilon(1 + \kappa a)} \left\{ z_U z_{Cl} + \frac{2z_O z_{Cl}(1 + \kappa a)}{1 + \kappa \sqrt{l^2 + a^2}} \right\} \quad (2)$$

と表される。ここで、 N はAvogadro数、 k はBoltzmann定数、 T は絶対温度、 e は電子の電荷、 ϵ は溶媒の誘電率、 z_U 、 z_O および z_{Cl} は $U(+6)$ 、 $O(-2)$ および $Cl(-1)$ のイオン電荷数である。また、 κ^2 はイオン強度 I によって変化するDebye-Hückelパラメータであり、次式で表される。

$$\kappa^2 = \frac{8\pi N e^2 I}{1000 \epsilon kT} \quad (3)$$

3. 解析結果と考察

$U^{6+}-Cl^-$ 間距離 a と、溶液のイオン強度 I を種々仮定して、上述の(1)~(3)式により温度 298 K におけるウラニルクロロ錯体の安定度定数を計算し、Fig. 2 の結果を得た。これらの式中の各定数については、それぞれ、 $z_U z_{Cl} = -6$ 、 $z_O z_{Cl} = +2$ 、 $N = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ 、 $k = 1.380 \times 10^{-16} \text{ erg deg}^{-1}$ 、 $e = 4.803 \times 10^{-10} \text{ e. s. u.}$ および $\epsilon = 78.3$ の値が用いられている。計算結果は各 a 値に対する K_{os} 対 I 曲線の形で示されているが、比較のため既報⁵⁾の実測値が同図上にプロットされている。

K_{os} のイオン強度依存性については、

- a) 一定の a 値については、イオン強度の増大とともに安定度定数の値は急速に減少する。とくに、この減少の割合は低イオン強度の領域において著しい。

b) K_{os} 値は, a 値が小さいうち a 値の増大とともに急速に減少するが, ある値を超えると逆にわずかに増大する傾向がみられる。

という特徴が認められるが, 前報¹⁾に述べた UO_2^{2+} イオンを均一な電荷分布を持つ 2 価イオンとした場合の計算結果とは定性的に類似している。しかしながら, Fig. 2 のプロットをみると, イオン強度によって $\pm 10\%$ 程度の偏りはあるが, UO_2Cl^+ における U^{6+} と Cl^- 間距離 a は, 平均して, およそ $0.3nm$ と推定される。 U^{6+} と Cl^- 間距離の最適値についてみると, 本報の U^{6+} と O^{2-} の分離モデルによる計算結果は前報の均一電荷モデルにくらべ約 60% 近く大きくなるという著しい差が認められる。

本報において得られた $UO_2^{2+}-Cl^-$ 間距離, $0.3nm$, は U^{6+} イオンに Cl^- イオンが直接接触して会合するよりもやや大きい程度であって, 両イオン間に水分子を介在させることは全く不可能である。また, UO_2^{2+} の 2 個の酸

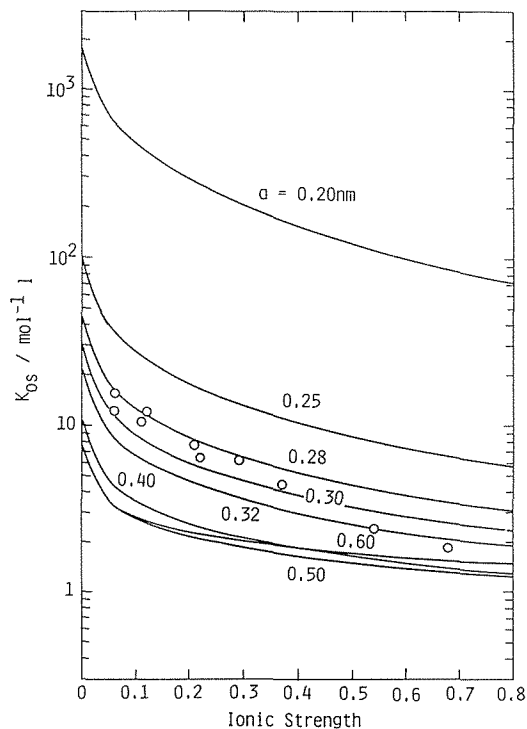


Fig.2 Stability constants of the uranyl chloro-complex as a function of ionic strength(298K).
 ○:measured value
 Solid lines:theoretical estimation
 a :distance between the uranium and chloride ions

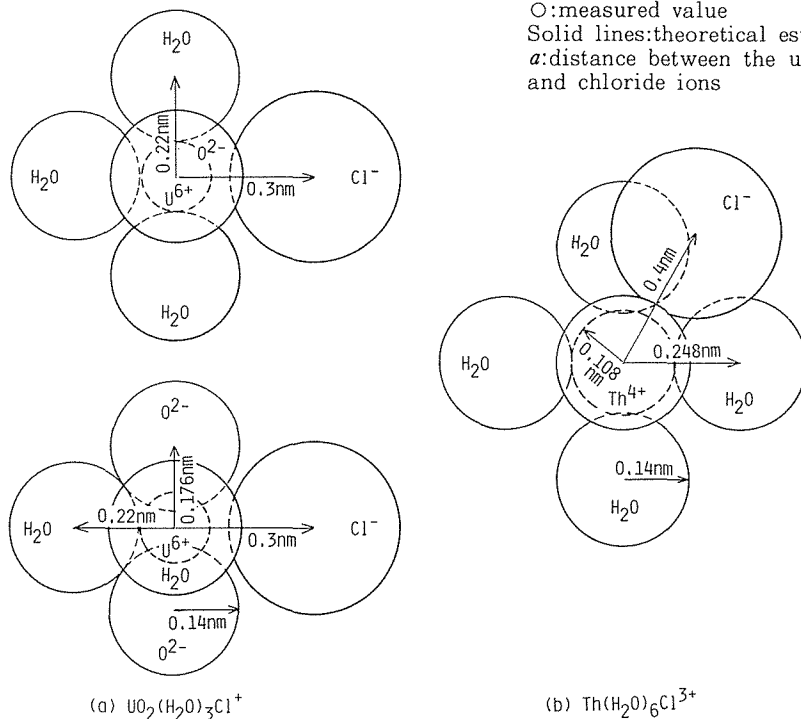


Fig.3 Proposed configurations for the uranyl and thorium chloro-complexes.

素から等しい静電相互作用を受けていると仮定しているため、 Cl^- の位置は $[\text{O} \cdots \text{U} \cdots \text{O}]^{2+}$ 軸に垂直なUを含む平面内に限られる。NMR研究によると、 UO_2Cl_2 あるいは $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ の溶液中における UO_2^{2+} の水和数は4である⁹⁾。したがって、ウラニルイオンと塩化物イオンの会合は、 $\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$ 内の水分子の1個が Cl^- と置き換わって $\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}^+$ となることにより可能となるものと考えなければならない (Fig. 3 (a))。

この場合でも $\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}^+$ 錯体が外圏錯体であるという理由は、 UO_2^{2+} と Cl^- の陰陽両イオンが単に静電相互作用のみで接近しイオン対を形成していることを意味しており、両イオン間に溶媒分子(この場合には水)が介在しているかどうかは問題にならないからである。

ちなみに、前報⁵⁾に述べた安定度定数から推定されるトリウムクロロ錯体の構造はFig. 3(b)に示すようになる。Th⁴⁺イオンのNMR研究によって、その水和数は2.9と報告されているが⁸⁾、これはTh⁴⁺イオンと水分子との相互作用が弱いことを反映している。むしろ、球状のTh⁴⁺イオンの第1水和圏には6個の水分子が正八面体配位をしていると考えるべきであろう。したがって、塩化物イオンはこれらの水分子の3個と接して図示した位置に存在することになる。

上述のようにして求めたU⁶⁺-Cl⁻間の距離 a (0.3 nm)を(2)式に代入して(1)~(3)式から求めた K_{os} 対Iの関係は

$$K_{\text{os}} = 0.0681 \exp [1815 / \{1 + 17.05 (I/T)^{1/2}\} T] \quad (4)$$

となる。

さらに、(4)式を用いて熱力学関数を推定したところ、 $\Delta G^0_{298} = -2.02 \text{ kcal mol}^{-1}$ ($= -8.43 \text{ kJ mol}^{-1}$)、 $\Delta H^0 = -3.61 \text{ kcal mol}^{-1}$ ($= -15.09 \text{ kJ mol}^{-1}$) および $\Delta S^0_{298} = -5.3 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ($= -22.2 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) が得られた。これらの評価値は、前報の均一電荷モデルによる評価とは大差なく、しかも、より実測値に近づいた値となっている。

ウラニルイオンの垂鈴型配置を想定することによって、 Cl^- イオンとの相互作用距離が構造論的にみても無理のない大きさになることが明らかになった。しかし、そのために熱力学的安定度定数の変化が起こるというようなことはなく、 ΔG^0_{298} 値は前報と同程度のみであった。しかし、 ΔG^0_{298} の温度依存性については若干の変化がみられ、 ΔH^0 についてはやや異なる値が得られた。したがって、 ΔS^0_{298} についても若干の相違が認められた。いずれにしても、それらの値は外圏錯体モデルの妥当性を支持する程度の大きさである。

参考文献

- 1) 諸住 高, 大橋弘士: 北海道大学工学部研究報告, 第132号, 139 (1986)
- 2) M.Eigen: Z. Phys. Chem. (Frankfurt), N.F., **1**, 176 (1954)
- 3) R.M. Fuoss: J. Amer. Chem. Soc., **80**, 5059 (1958)
- 4) R.D. Shanon and T.C. Prewitt: Acta Cryst. B **25** (1969), B 26 (1970)
- 5) 大橋弘士, 諸住 高: 日本原子力学会誌, **9**, 65 (1967)
- 6) A.Fratiello, V.Kubo, R.E. Lee and R.E. Schuster: J. Phys. Chem., **74**, 3726 (1970)
- 7) A.Fratiello, V.Kubo and R.E. Schuster: Inorg. Chem., **10**, 744 (1971)
- 8) A.Fratiello, V.M. Nishida, R.E. Lee and R.E. Schuster: J. Chem. Phys., **50**, 3624 (1969)