



JAEA-Research

2007-027



JP0750158

腐食性ガスを用いない方法による 塩化ガドリニウムの調製

Preparation of Gadolinium Chloride without Using Corrosive Gases

柴田 裕樹 林 博和 湊 和生

Hiroki SHIBATA, Hirokazu HAYASHI and Kazuo MINATO

原子力基礎工学研究部門

超ウラン元素燃料高温化学研究グループ

Research Group for Transuranium Fuels Behavior and Properties
Nuclear Science and Engineering Directorate

JAEA
Research

March 2007

Japan Atomic Energy Agency

日本原子力研究開発機構

本レポートは日本原子力研究開発機構が不定期に発行する成果報告書です。
本レポートの入手並びに著作権利用に関するお問い合わせは、下記あてにお問い合わせ下さい。
なお、本レポートの全文は日本原子力研究開発機構ホームページ (<http://www.jaea.go.jp/index.shtml>)
より発信されています。このほか財団法人原子力弘済会資料センター*では実費による複写頒布を行つ
ております。

〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根 2 番地 4
日本原子力研究開発機構 研究技術情報部 研究技術情報課
電話 029-282-6387, Fax 029-282-5920

* 〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根 2 番地 4 日本原子力研究開発機構内

This report is issued irregularly by Japan Atomic Energy Agency
Inquiries about availability and/or copyright of this report should be addressed to
Intellectual Resources Section, Intellectual Resources Department,
Japan Atomic Energy Agency
2-4 Shirakata Shirane, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-1195 Japan
Tel +81-29-282-6387, Fax +81-29-282-5920

腐食性ガスを用いない方法による塩化ガドリニウムの調製

日本原子力研究開発機構
原子力基礎工学研究部門 燃料・材料工学ユニット

柴田 裕樹、林 博和、湊 和生

(2007年1月23日受理)

マイナーアクチノイド(MA)塩化物の調製への適用を目指して、塩素、塩化水素などの腐食性ガスを用いずに酸化物から塩化物を調製する方法を検討した。MA の模擬物質としてガドリニウムを用いたコールド試験により、調製条件の最適化を実施した。濃塩酸に酸化ガドリニウム(Gd_2O_3)と塩化アンモニウム(NH₄Cl)を溶かし、窒素気流中で加熱することで無水の複塩($(NH_4)_2GdCl_5$)を得ることが出来た。さらに、得られた無水複塩を真空中 350°C で加熱することで複塩を含まない高純度な GdCl₃を得た。

Preparation of Gadolinium Chloride without Using Corrosive Gases

Hiroki SHIBATA, Hirokazu HAYASHI and Kazuo MINATO

Division of Fuels and Materials Engineering
Nuclear Science and Engineering Directorate
Japan Atomic Energy Agency
Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken

(Received January 23, 2007)

For application to the preparation of minor actinide (MA) chlorides, a preparation method, in which corrosive gas like chlorine or hydrogen chloride and so on was not used, of the chloride from the oxide was developed. The preparation conditions of this method were optimized by carrying out preliminary examinations in which gadolinium was used as surrogate for MA. An anhydrous complex chloride ($(\text{NH}_4)_2\text{GdCl}_5$) was obtained by heating an HCl solution dissolving gadolinium sesquioxide (Gd_2O_3) and ammonium chloride (NH_4Cl) under a nitrogen gas flow. An anhydrous GdCl_3 with high-purity was obtained by heating $(\text{NH}_4)_2\text{GdCl}_5$ at 350 °C under a dynamic vacuum.

Keywords : Gadolinium Trichloride, Pyrochemical Reprocessing, Minor Actinides, Powder X-ray Diffraction, Lattice Parameters

目次

1.はじめに.....	1
2.塩化物調製法の検討.....	1
2.1 文献調査.....	1
2.2 本研究で採用する調製法.....	2
3.実験.....	3
3.1 複塩の調製.....	3
3.2 塩化ガドリニウムの調製.....	3
3.3 X線回折.....	4
4.結果と考察.....	4
4.1 複塩 $(\text{NH}_4)_2\text{GdCl}_5$ の調製.....	4
4.2 複塩と水分との反応.....	5
4.3 塩化ガドリニウム GdCl_3 の調製.....	5
4.4 格子定数.....	6
5.まとめ.....	6
謝辞.....	6
参考文献.....	6

Contents

1. Introduction.....	1
2. Examination of preparation methods of trichloride.....	1
2.1 Reported methods.....	1
2.2 Method applied in this study.....	2
3. Experiments.....	3
3.1 Preparation of complex chloride.....	3
3.2 Preparation of gadolinium trichloride.....	3
3.3 X-ray diffraction.....	4
4. Results and discussion.....	4
4.1 Complex chloride $(\text{NH}_4)_2\text{GdCl}_5$	4
4.2 Reaction of the complex chloride with water.....	5
4.3 Gadolinium trichloride GdCl_3	5
4.4 Lattice parameters of the products.....	6
5. Summary.....	6
Acknowledgements.....	6
References.....	6

This is a blank page.

1. はじめに

放射性廃棄物の地層処分における放射性毒性による環境への負荷を軽減するために、使用済み燃料中に含まれる長寿命放射性核種を選択的に分離し、分離した長寿命放射性核種を原子炉や加速器で照射し安定核種または短寿命核種へと変換する分離変換技術を取り込んだ核燃料サイクルが検討されている¹⁾。この核燃料サイクルにおける使用済み燃料からのウラン、プルトニウム及びマイナーアクチノイド(MA)の回収方法として期待されている塩化物等の溶融塩を用いた乾式再処理プロセスの開発のために、MA 塩化物の物性及び溶融塩中での MA の挙動を把握することは重要である。しかし、その取扱い及び純粋な MA 塩化物調製が困難であることなどの理由で、それらに関する報告例がほとんどないのが実情である。

本研究では、MA 塩化物の調製への適用を目指して、入手の比較的容易な MA 酸化物を出発物質とした MA 塩化物調製法の検討を行うとともに、模擬物質として希土類酸化物を用いたコールド試験を行い、その調製条件を検討した。

2. 塩化物調製法の検討

2.1 文献調査

希土類化合物の化学的特性はアクチノイド化合物とよく似ており、希土類化合物はアクチノイド化合物の模擬物質として利用されている。希土類塩化物の調製方法を以下に示す。また、化学反応式及び調製条件の詳細を Table 1 に示す。

2.1.1 出発物質が金属の場合

塩素化剤として塩化水素²⁾、塩化水銀³⁾を用いた方法が報告されている。金属を塩化水素と 700 から 900°C の間で加熱することで塩化物を得ることが出来る。この方法は最も典型的な塩化物調製法であるが、純粋な金属を用意することが難しく、また塩化水素ガス中の不純物と金属が反応し副生成物が塩化物中に混在してしまう。

塩化水銀と反応させる方法では、塩化水銀中に金属を浸し 300°C で加熱した後、740 から 930°C の間で加熱し真空蒸留によって塩化水銀を取り除くことで塩化物を得ることが出来る。多量で純度の高い塩化物を調製することが出来るが、加熱温度が高いため蒸気圧の高い塩化物には使用できない。

2.1.2 出発物質が酸化物の場合

(1) 酸化物から直接塩化物を調製

塩素化剤として一塩化硫黄⁴⁾、塩化チオニル^{4,5)}、四塩化炭素⁶⁾、塩化アルミニウム^{7,8)}を用いた方法が報告されている。酸化物と塩化アルミニウムを塩化水素気流中で 400 から 500°C の間で加熱することで塩化物を得ることが出来る。純度の高い単結晶の塩化物を得ることが出来るが、

高い収率での塩化物調製は出来ない。

また、塩素化剤として塩素、還元剤として炭素^{9,10)}を用いた方法が報告されている。酸化物と炭素を混合し塩素ガス気流中で700から950°Cで加熱することで塩化物を得ることが出来る。生成物中に残存する過剰量の炭素と塩化物の分離が困難である。蒸気圧の差を利用した蒸留による塩化物と炭素の分離が考えられる。

(2) 酸化物から中間化合物を経て塩化物を調製

酸化物と塩化アンモニウムを混合し200°Cで加熱することで塩化物と塩化アンモニウムの複塩を得る。得られた複塩を不活性ガス雰囲気下380°Cで、又は真空引きしながら300から350°Cで数時間加熱することで塩化物が得られる¹¹⁻¹⁴⁾。この方法では、未反応の酸化物が存在する場合、複塩が熱分解する温度付近で酸化物と複塩が反応し酸塩化物が生成する^{12,14)}。

また別の方法として、酸化物と塩化アンモニウムを濃塩酸に溶かし、さらにゆっくり昇温し加熱することで複塩の水和物を得る。複塩の水和物を乾燥した塩化水素ガス気流中、200°Cで加熱することで無水の複塩を得る。得られた複塩を不活性ガス雰囲気下380°Cで、又は真空引きしながら300から350°Cで数時間加熱することで塩化物が得られる¹¹⁾。

2.2 本研究で採用する調製法

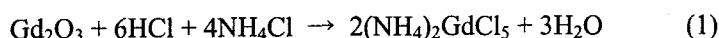
上記2.1 文献調査に基づき、以下の条件の下でのMA塩化物の調製法を検討した。

- ・出発物質は入手の比較的容易な酸化物とする。
- ・MA化合物は気密性の設備で取扱う必要があるので、設備を腐食するおそれのある塩素ガス、塩化水素ガスなどの腐食性ガスは使用しない。
- ・MA化合物は取扱える量が少ないので、収率の高い方法とする。例えば、大幅な収率低下を招くおそれのある蒸留による分離を行わない。

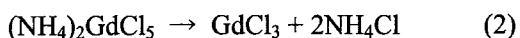
これまでに、MA塩化物の一つである塩化アメリシウム AmCl_3 の調製例として、腐食性ガスを用いた方法が報告されている¹²⁾。この方法では、二酸化アメリシウム(AmO_2)及び塩化アンモニウムが溶けた塩酸水溶液を窒素気流中加熱により水を蒸発させた後、塩化水素気流中、200°C未満で加熱することで複塩 $(\text{NH}_4)_2\text{AmCl}_5$ が得られた。さらに、得られた複塩を300°Cで真空下において加熱することで AmCl_3 が得られた。

本研究では、 AmCl_3 調製の出発物質となる Am 含有複塩の調製法として、文献7,12の方法を基に、塩化水素ガスなどの腐食性ガスを用いない方法と、その条件の最適化を検討した。これは、出発原料である酸化物と塩化アンモニウムを濃塩酸中に溶かし窒素気流中で加熱し、その条件を最適化することで、塩化水素ガスの使用を不要としたことである。また本研究では、代表的な MA である Am の模擬物質として、中間生成物である複塩の組成と結晶構造、及び三塩化物の結晶構造が Am の化合物と類似しているガドリニウム(Gd)を用いた。

塩化物の調製法の概要は以下の通りである。酸化ガドリニウム(Gd_2O_3)と塩化アンモニウムを塩酸中に溶かし、複塩が熱分解しない温度(～200°C)程度までゆっくりと温度を上げる。この時の反応式は以下の通りである。



水を蒸発させた後も加熱することで生成物中の水分を完全に蒸発させる。この際、温度を急激に上げたり水分が残ってしまうと副生成物の水和物 $\text{GdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ が生成してしまうため、十分な注意が必要である。得られた複塩を真空下で 350°Cまでゆっくりと温度を上げ、複塩を熱分解し塩化アンモニウムを気化させ分離することで三塩化物の塩化ガドリニウムが得られる。



3. 実験

3.1 複塩の調製

出発原料として酸化ガドリニウム(Gd_2O_3) (添川理化学、99.99%)及び塩化アンモニウム(NH_4Cl) (Aldrich 99.998%)を用いた。これらを 5 または 10 ml の 12 M 塩酸(和光純薬、特級)が入ったビーカーに入れ、ホットプレートで沸騰しない程度に温めながら溶かした。この際、調製に使用する Gd_2O_3 の量を 0.1 mmol から 1.0 mmol とした。一方 NH_4Cl の量は、生成する複塩が水和するのを抑えるため、反応当量($\text{NH}_4\text{Cl}/\text{Gd}_2\text{O}_3$ モル比で 4)から反応当量の 3.0 倍($\text{NH}_4\text{Cl}/\text{Gd}_2\text{O}_3$ モル比で 12)の間とした。得られた溶液をパイレックスガラス製ポート(Fig. 1)内に移し、パイレックスガラス反応管内に装填した。ガラス製ポートは、傾いても溶液がこぼれないように液体保持部を深く、端を試験管のように丸くし、さらにガラス反応管への挿入及び取出しが容易となるよう先端に取手を付けた。

実験の体系を Fig. 2 に示す。複塩を調製する時、ガラス反応管中に乾燥窒素ガスを 300 ml/min 程度流しながら加熱することで、蒸発した水分が系内に残り水和物が生成するのを防いだ。また、蒸発する塩化水素ガスや水分の捕集のために、水酸化ナトリウム水溶液を入れたガラス製洗浄瓶を使用した。加熱は、最高温度 450°Cのマントルヒーターで行い、加熱温度の調節は電圧調節器により制御した。二本のシーズ K 熱電対をマントルヒーター中央(TC1)、及び試料の下部(TC2)に設置し(Fig. 2)、それぞれの位置での温度を測定した。本報告書中の温度はすべて試料下部(TC2)で測定した温度である。加熱パターンの一例を Fig. 3 に示す。昇温速度は Fig. 3 の一点鎖線の傾きで定義した。80°C付近で温度が一定になっているところは、水溶液の水が蒸発していることを示している。実験は条件を系統的に変えながら 19 回実施した。それぞれの実験での昇温速度、保持温度(加熱温度)、保持時間などの実験条件を Table 2 に示す。

3.2 塩化ガドリニウムの調製

調製した複塩試料を水分濃度 4 ppm 以下、酸素濃度 3 ppm 以下に管理したアルゴン雰囲気グローブボックス中でガラス製ポートから回収し、接続バルブ付き治具を付けた石英ガラス管に装填し真空ラインに設置した。真空ラインには、複塩の分解により生成する可能性のある塩化アンモニウム、塩化水素及びアンモニアを捕集するため、液体窒素で冷却したガラス製トラップを取りつけた。試料系を油拡散ポンプで真空引き(2×10^{-4} Torr)しながら電気炉で昇温速度

20 °C/h で 350 °Cまで昇温し、5 時間等温保持した。

3.3 X 線回折

調製した生成物の粉末 X 線回折測定((株)日本電子 JDX-3531)を空気雰囲気下で行った。生成物は空気中の水分等と反応するため、アルゴン雰囲気グローブボックス内で生成物を乳鉢で粉碎しガラス製試料ホルダーに充填した後にポリ袋に密封した。

出力を 0.9 kW(管電圧 30 kV、管電流 30 mA)とし、 $\text{CuK}\alpha$ 線を用いて測定を行った。発散スリット(DS)と散乱スリット(SS)は 1°、受光スリット(RS)は 0.5mm とし、ステップ幅は、0.02° (2θ)/s とした。回折角 2θ の測定範囲は 10° ~90° とした。

測定結果は、International Centre for Diffraction Data (ICDD) の Powder Diffraction File (PDF) に収録されている回折データ、及び市販の塩化ガドリニウム(APL 社製、99.99%)の測定結果と比較した。

4. 結果と考察

4.1 複塩 $(\text{NH}_4)_2\text{GdCl}_5$ の調製

各実験において得られた生成物、生成量及び收率を Table 2 に示す。

4.1.1 昇温速度が大きい場合

昇温速度を 41~226°C/h、保持温度を 123~374°C、等温保持時間を 0~4 時間として複塩を調製した(RUN01~RUN13)。保持温度 123~199°C では、生成物は白色粉末で、ほぼ同一の粉末 X 線回折パターンが得られた。代表例として加熱温度が 174°C の時(RUN02)に得られた粉末 X 線回折パターンを ICDD の PDF ($(\text{NH}_4)_2\text{GdCl}_5$ ¹⁵⁾、 $\text{GdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ¹⁶⁾ に収録されている回折データと共に Fig. 4 に示す。回折パターンと回折データの比較から、得られた生成物は複塩($(\text{NH}_4)_2\text{GdCl}_5$)と水和物($\text{GdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)の混合物であることがわかった。保持温度が 124°C の RUN04 では得られた生成物は水和物であった。

保持温度 271 及び 374°C の高温では、得られた生成物は白色粉末で、粉末 X 線回折の結果、生成物は酸塩化物(GdOCl)であることがわかった。これは、ガラス製ポート内で複塩と水和物の混合物が生成した後、水分と反応し生成物全てが酸塩化物になったと考えられる。

以上より、昇温速度が大きい場合、塩化アンモニウムを反応当量の 3 倍($\text{NH}_4\text{Cl}/\text{Gd}_2\text{O}_3$ モル比で 12)程度と過剰にしても水和物 $\text{GdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の生成を抑えることは出来ないことがわかった。また、加熱温度が 271°C 以上の場合には酸塩化物が生成することがわかった。

4.1.2 昇温速度が小さい場合

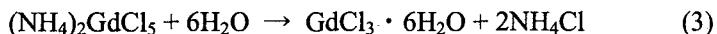
昇温速度を 15~20°C/h、保持温度を 158~197°C、等温保持時間を約 20 時間として複塩を調製

した(RUN14～RUN19)。この調製条件で得られた生成物からはほぼ同一の粉末 X 線回折パターンが得られた。代表例として加熱温度が 163°C の場合(RUN15)に得られた粉末 X 線回折パターンを ICDD の PDF($(\text{NH}_4)_2\text{GdCl}_5$)¹⁵⁾に収録されている回折データと共に Fig. 5 に示す。生成物は白色粉末で、粉末 X 線回折の測定結果が文献 15 の回折データと良く一致していることから生成物は無水の複塩であると考えられる。また、得られた複塩の収率は 87±8% であった。

以上の結果から、昇温速度が小さい場合、塩化アンモニウムを反応当量の 1.2 倍($\text{NH}_4\text{Cl}/\text{Gd}_2\text{O}_3$ モル比で 4.8)程度、保持温度を 150～200°C の間、等温保持時間を 20 時間程度とすることで水和物を含まない複塩が得られることがわかった。

4.2 複塩と水分との反応

昇温速度を 17°C/h、保持温度を 164°C として調製した RUN17 で得られた複塩の粉末 X 線回折測定用試料をアルゴン雰囲気下でポリ袋内に密封した後空气中に静置し、5 日後及び 11 日後に粉末 X 線回折測定を行った。得られた粉末 X 線回折パターンを Fig. 6 に示す。5 日後の試料の粉末 X 線回折パターンでは、複塩に由来するピーク以外に塩化物の水和物に由来するピークが現れ、11 日後の試料の粉末 X 線回折パターンでは、複塩に由来するピークがなくなり、水和物に由来するピークのみになった。これは、ポリ袋を通過した水分と複塩が反応し水和物になつたためと考えられる。以上のことから、以下の反応式で表されるように、複塩($(\text{NH}_4)_2\text{GdCl}_5$)が吸湿すると複塩から水和物 $\text{GdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ になることがわかった。



4.3 塩化ガドリニウム GdCl_3 の調製

4.3.1 $(\text{NH}_4)_2\text{GdCl}_5$ と $\text{GdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の混合物の場合

昇温速度の大きい複塩調製試験(RUN02、加熱温度 174°C)で得られた($\text{NH}_4)_2\text{GdCl}_5$ と $\text{GdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の混合物を 20°C/h で昇温、350°C で 5 時間真空引きしながら加熱したところ、少し黒みがかかった白色粉末が得られた。得られた白色粉末の粉末 X 線回折パターンを Fig. 7 に示す。粉末 X 線回折の測定結果と ICDD の PDF (GdOCl)¹⁷⁾との比較により生成物は GdOCl であることがわかった。これは、 $\text{GdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の H_2O が GdCl_3 と反応して GdOCl になったと考えられる。

4.3.2 $(\text{NH}_4)_2\text{GdCl}_5$ の場合

昇温速度の小さい試験(RUN14、15 及び 18)で得られた($\text{NH}_4)_2\text{GdCl}_5$ を真空引きしながら加熱したところ、少し黒みがかかった白色粉末が得られた。代表例として昇温速度を 15°C/h、保持温度を 158°C として調製した RUN14 で得られた白色粉末の粉末 X 線回折パターンを、市販品の塩化物の粉末 X 線回折パターンと ICDD の PDF(GdCl_3)¹⁸⁾ に収録されている回折データと共に Fig. 8 に示す。粉末 X 線回折の測定結果は文献 18 の回折データと一致しており、生成物は無水 GdCl_3 であることがわかった。また、それぞれの試験で得られた塩化物の収率を Table 3 に示す。得られた塩化物の収率は 94±4% であった。

4.4 格子定数

得られた複塩及び塩化物の粉末 X 線回折パターン($2\theta : 10^\circ \sim 70^\circ$)を用いて Cohen の方法¹⁹⁾により、それぞれの格子定数を求めた。この際、 $K\alpha_1$ と $K\alpha_2$ のピークを分離することが出来なかつたため、波長として $K\alpha_1$ と $K\alpha_2$ の加重平均値 0.15418 nm を用いた。得られた複塩の格子定数を Table 4 に、本研究で調製した塩化物及び市販の塩化物の格子定数を Table 5 に示す。複塩の格子定数は文献値²⁰⁾と一致した。また、塩化物の格子定数は、市販の塩化物の格子定数、文献値^{18,21,22)}と比較的よく一致した。

5. まとめ

酸化ガドリニウム(Gd_2O_3)と塩化アンモニウム(NH_4Cl)を濃塩酸中に溶かし窒素気流(300 ml/min 程度)中、昇温速度 15~20°C/h、保持温度 150~200°C、等温保持時間 20 時間程度で加熱することで、水和物 $GdCl_3 \cdot 6H_2O$ を含まない純粋な複塩($(NH_4)_2GdCl_5$)を調製することが出来た。さらに得られた複塩を 350°C で 5 時間真空引きしながら加熱することで $GdOCl$ を含まない高純度な塩化物($GdCl_3$)を調製することが出来た。この調製法は酸化物を出発原料とし腐食性ガスを使用しない方法であるため、グローブボックス内の MA の取扱い設備における MA 塩化物の調製にも適用できると考えられる。

謝辞

粉末 X 線回折パターン解析にあたり、様々な助言を頂いた超ウラン元素燃料高温化学研究グループの高野公秀博士に感謝致します。また、貴重なコメントを下さいました超ウラン元素燃料高温化学研究グループの赤堀光雄研究主幹に感謝致します。

参考文献

- 1) 分離核変換工学専門委員会，“総説 分離変換工学”(2004).
- 2) Druding, L.F. and Corbett, J.D., *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 2462-2467 (1961).
- 3) Carter, F.L. and Murray, J.F., *Mat. Res. Bull.*, **7**, 519-524 (1972).
- 4) Taylor, M.D., *Chem Rev.*, **62**, 503-511 (1962).
- 5) Block, F.E. and Campbell, "Rare-Earth and Yttrium Halides for Metal Production - Chlorides, Bromides, Iodides". *The Rare Earths*. Spedding, F.H. and Daane, A.H., ed., John Wiley and Sons, New York and London (1961).
- 6) Miller, J.F., Miller, S.E. and Himes, R.C., *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 4449-4451 (1961).

- 7) Meyer, G., "Binary Lanthanide(III) Halides, MX₃ (X=Cl, Br, I)". *Synthesis of Lanthanide and Actinide Compounds*. Meyer, G. and Morss, L.R., ed., Kluwer Academic Publishers (1991).
- 8) Gunsilius, H., Urland, W. and Kremer, R., *Z. anorg. allg. Chem.*, **550**, 35-40 (1987).
- 9) Esquivel, M.R., Bohè, A.E. and Pasquevich, D.M., *Mineral Processing and Extractive Metallurgy IMM Transactions Sec C*, **111**, 149-155 (2002).
- 10) Hartley, F.R., *J. Appl. Chem.*, **2**, 24-31 (1952).
- 11) Meyer, G. and Ax, P., *Mat. Res. Bull.*, **17**, 1447-1455 (1982).
- 12) Schleid, T., Morss, L.R. and Meyer, G., *J. Less-Common Metals*, **127**, 183-187 (1987).
- 13) Reed, J.B., Hopkins, B.S. and Audrieth, L.F., *Inorg. Synth.*, **1**, 28-33 (1935).
- 14) Meyer, G. and Staffel, T., *Z. anorg. allg. Chem.*, **532**, 31-36 (1986).
- 15) ICDD, PDF No.37-1261((NH₄)₂GdCl₅).
- 16) ICDD, PDF No.84-2197(GdCl₃ · 6H₂O).
- 17) ICDD, PDF No.12-0798(GdOCl).
- 18) ICDD, PDF No.42-0986(GdCl₃).
- 19) Cullity, B.D., 新版 X 線回折要論. 松村源太郎訳.
- 20) Meyer, G., Soose, J., Moritz, A. and Holljes, Th., *Z. anorg. allg. Chem.*, **521**, 161-172 (1986).
- 21) Au, C. and Au, R., *Acta Cryst.*, **23**, 1112 (1967).
- 22) Morosin, B., *J. Chem. Phys.*, **49**, 3007-3012 (1968)

Table 1 Preparation methods of lanthanide chlorides reported in literature. M stands for the lanthanide elements, M' stands for the lanthanide elements from La to Gd and M'' from Sm to Lu

starting material	chlorinating reagent	other reagents	temperature / °C	reaction equation	ref.
M	HCl		700-900	$M + 3HCl \rightarrow MCl_3 + 3/2H_2$	2
	HgCl ₂		300	$M + 3/2HgCl_2 \rightarrow MCl_3 + 3/2Hg$	3
S ₂ Cl ₂	S ₂ Cl ₂		250-500	$M_2O_3 + 3S_2Cl_2 \rightarrow 2MCl_3 + 3/2SO_2 + 9/3S$	4
S ₂ Cl ₂	Cl ₂		700-800	$M_2O_3 + 3S_2Cl_2 \rightarrow 2MCl_3 + 3/2SO_2 + 9/3S$	4
SOCl ₂			150-450	$M_2O_3 + 3SOCl_2 \rightarrow 2MCl_3 + 3SO_2$	4, 5
CCl ₄			650	$M_2O_3 + 3/2CCl_4 \rightarrow 2MCl_3 + 3/2CO_2$	6
AlCl ₃	Cl ₂		400-500	$M_2O_3 + 2AlCl_3 \rightarrow 2MCl_3 + Al_2O_3$	7, 8
Cl ₂	C		700-950	$M_2O_3 + 3Cl_2 + 3/2C \rightarrow 2MCl_3 + 3/2CO_2$	9, 10
M ₂ O ₃	NH ₄ Cl		200	$M_2O_3 + 10NH_4Cl \rightarrow 2(NH_4)_2M'Cl_5 + 3H_2O + 6NH_3$	7, 11-14
			300-380	$(NH_4)_2M'Cl_5 \rightarrow M'Cl_3 + 2NH_4Cl$	
			200	$M''_2O_3 + 12NH_4Cl \rightarrow 2(NH_4)_3M''Cl_6 + 3H_2O + 6NH_3$	
			300-380	$(NH_4)_3M''Cl_6 \rightarrow M''Cl_3 + 3NH_4Cl$	
NH ₄ Cl + conc. HCl	HCl		200	$M'_2O_3 + 4NH_4Cl + 6HCl \rightarrow 2(NH_4)_2M'Cl_5 + 3H_2O$	
			300-380	$(NH_4)_2M'Cl_5 \rightarrow M'Cl_3 + 2NH_4Cl$	7, 12
			200	$M''_2O_3 + 6NH_4Cl + 6HCl \rightarrow 2(NH_4)_3M''Cl_6 + 3H_2O$	
			300-380	$(NH_4)_3M''Cl_6 \rightarrow M''Cl_3 + 3NH_4Cl$	

Table 2 Experimental conditions for preparation of complex chloride $(\text{NH}_4)_2\text{GdCl}_5$ and results

	molar ratio ($\text{NH}_4\text{Cl}/\text{Gd}_2\text{O}_3$)	rate of rising temperature ($^{\circ}\text{C}/\text{h}$)	temperature ($^{\circ}\text{C}$)	keeping time (h)	products	amounts (mg)	yield (%)
RUN01	4.1	42	186	1.5	$(\text{NH}_4)_2\text{GdCl}_5 + \text{GdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	130.9	
RUN02	4.0	71	174	2.3	$(\text{NH}_4)_2\text{GdCl}_5 + \text{GdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	135.5	
RUN03	4.0	41	374	2.0	GdOCl	120.8	
RUN04	9.9	52	124	0.0	$\text{GdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	114.3	
RUN05	4.0	46	123	1.3	$(\text{NH}_4)_2\text{GdCl}_5 + \text{GdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	736.4	
RUN06	3.9	71	152	4.2	$(\text{NH}_4)_2\text{GdCl}_5 + \text{GdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	360.5	
RUN07	4.0	42	271	3.5	GdOCl	91.2	
RUN08	4.1	128	163	2.8	$(\text{NH}_4)_2\text{GdCl}_5 + \text{GdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	207.4	
RUN09	6.0	118	168	3.1	$(\text{NH}_4)_2\text{GdCl}_5 + \text{GdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	385.6	
RUN10	6.0	124	172	2.9	$(\text{NH}_4)_2\text{GdCl}_5 + \text{GdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	380.5	
RUN11	4.1	168	171	3.7	$(\text{NH}_4)_2\text{GdCl}_5 + \text{GdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	709.9	
RUN12	12.1	226	199	0.9	$(\text{NH}_4)_2\text{GdCl}_5 + \text{GdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	74.6	
RUN13	10.1	217	162	0.4	$(\text{NH}_4)_2\text{GdCl}_5 + \text{GdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	83.0	
RUN14	5.5	15	158	20	$(\text{NH}_4)_2\text{GdCl}_5$	213.1	91.0
RUN15	5.5	15	163	20	$(\text{NH}_4)_2\text{GdCl}_5$	182.4	81.6
RUN16	5.7	17	158	20	$(\text{NH}_4)_2\text{GdCl}_5$	54.8	73.9
RUN17	4.8	17	164	21	$(\text{NH}_4)_2\text{GdCl}_5$	224.3	87.7
RUN18	4.8	18	197	19	$(\text{NH}_4)_2\text{GdCl}_5$	351.1	93.9
RUN19	5.5	20	192	21	$(\text{NH}_4)_2\text{GdCl}_5$	206.3	90.8

Table 3 Amounts and yields of GdCl₃ in preparation of GdCl₃ from (NH₄)₂GdCl₅

	RUN14	RUN15	RUN18
(NH ₄) ₂ GdCl ₅ (mg)	193.7	95.8	202.4
GdCl ₃ (mg)	137.0	64.8	143.2
yield (%)	97.3	95.6	90.0

Table 4 Lattice parameters of (NH₄)₂GdCl₅

	a / nm	b / nm	c / nm
RUN15	1.3010	0.8709	0.8161
RUN16	1.3032	0.8704	0.8163
RUN17	1.3027	0.8718	0.8160
RUN18	1.3035	0.8708	0.8167
RUN19	1.3028	0.8715	0.8168
ave.	1.3026 ± 0.0010	0.8711 ± 0.0006	0.8164 ± 0.0004
ref.20	1.3032 ± 0.0002	0.8708 ± 0.0002	0.8167 ± 0.0001

Table 5 Lattice parameters of GdCl_3

	a / nm	c / nm
RUN14	0.7379	0.4111
RUN15	0.7377	0.4106
RUN18	0.7373	0.4108
ave.	0.7376 ± 0.0003	0.4108 ± 0.0002
purchased	0.7371	0.4109
ref.18	0.73671 ± 0.00004	0.41064 ± 0.00004
ref.21	0.7363 ± 0.0004	0.4105 ± 0.0004
ref.22	0.73663 ± 0.00009	0.41059 ± 0.00009

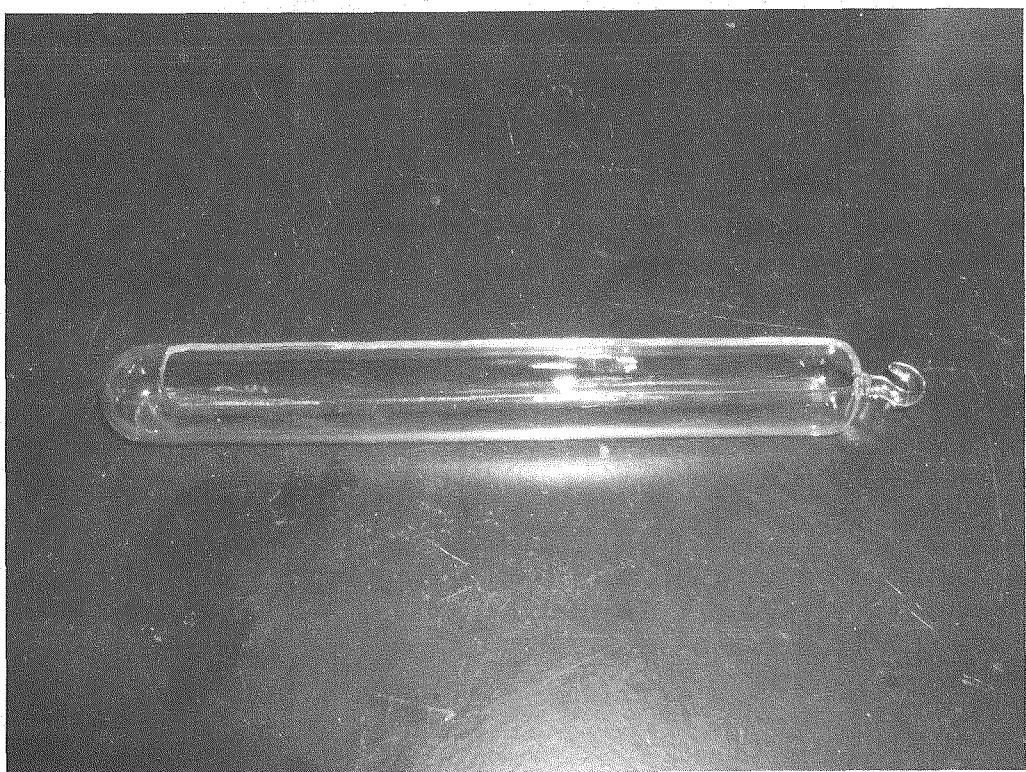


Fig. 1 Pyrex glass boat used in preparation of $(\text{NH}_4)_2\text{GdCl}_5$.

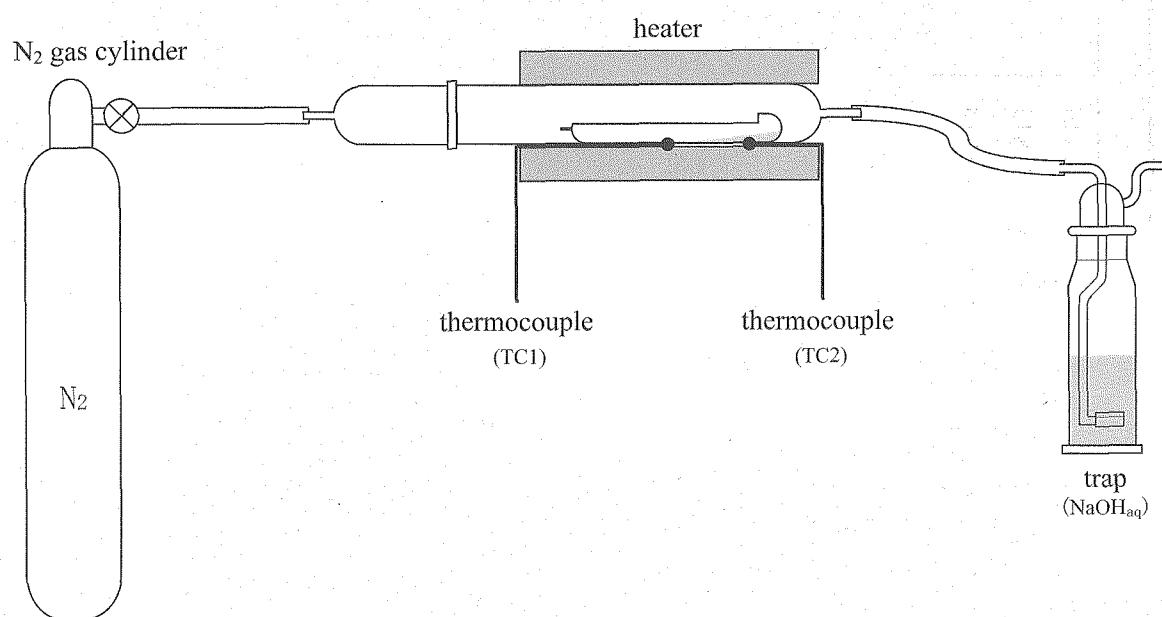


Fig. 2 Illustration of the apparatus used in preparation of $(\text{NH}_4)_2\text{GdCl}_5$.

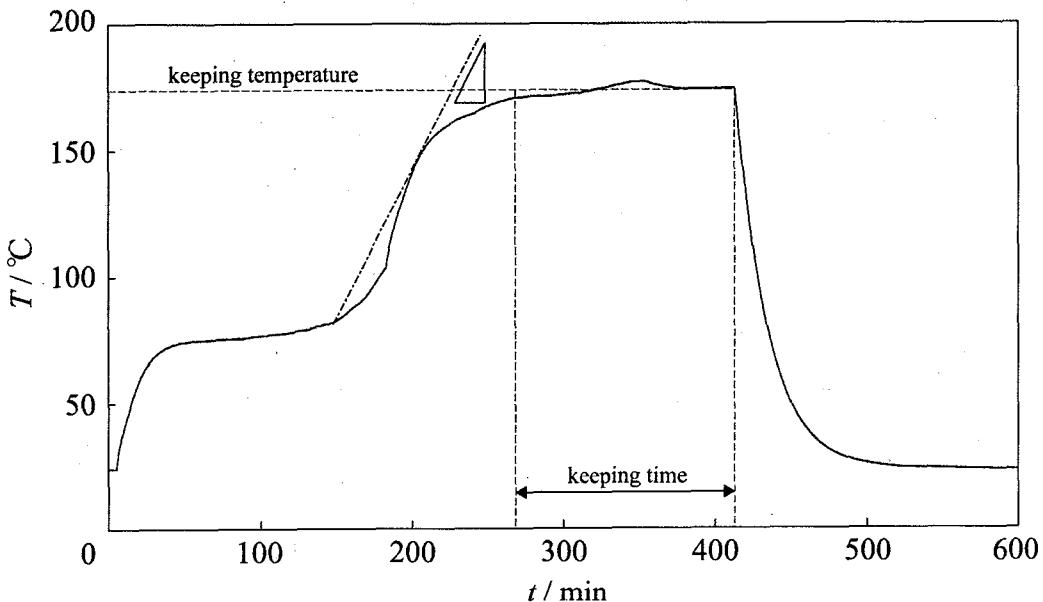


Fig. 3 Temperature measured by the thermocouple (TC2) in RUN02 where the keeping temperature was 174°C and the rate of raising temperature was 71°C/h. The rate of raising temperature was defined by the slope of the dotted-dashed line.

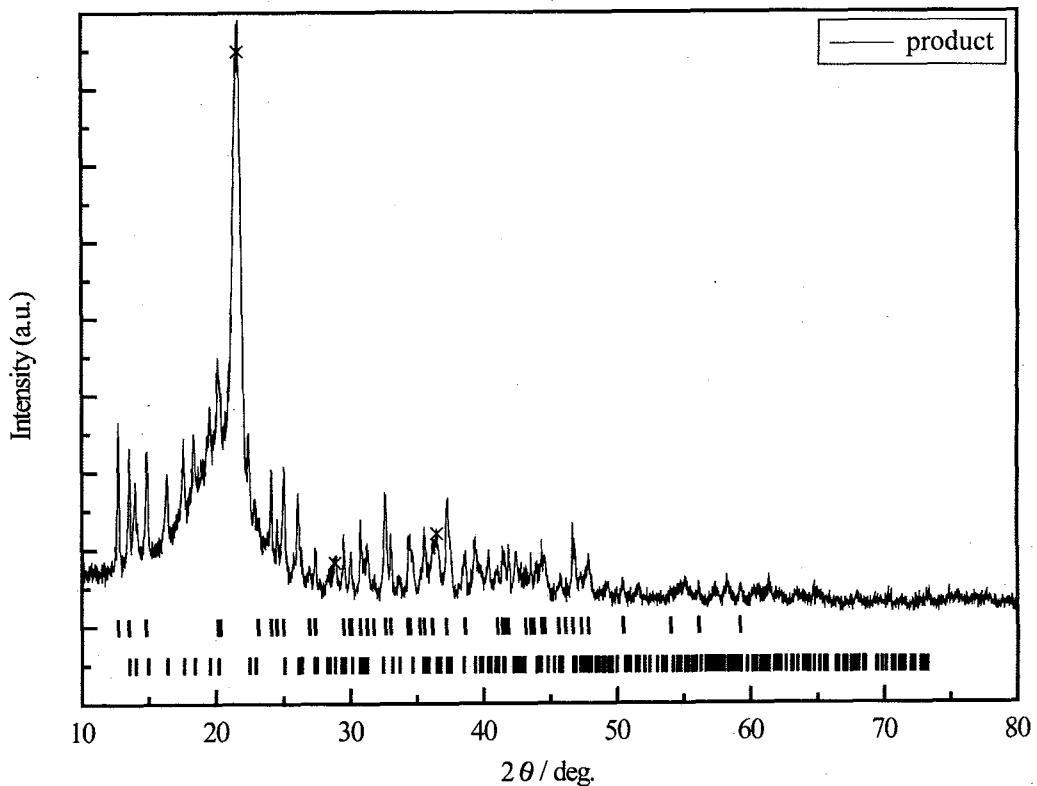


Fig. 4 Powder X-ray diffraction pattern of the product obtained in RUN02. The symbol \times stands for the peak derived from the polyethylene bag, | at the top and bottom line below the pattern for the diffraction data of $(\text{NH}_4)_2\text{GdCl}_5$ and $\text{GdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in the PDF.

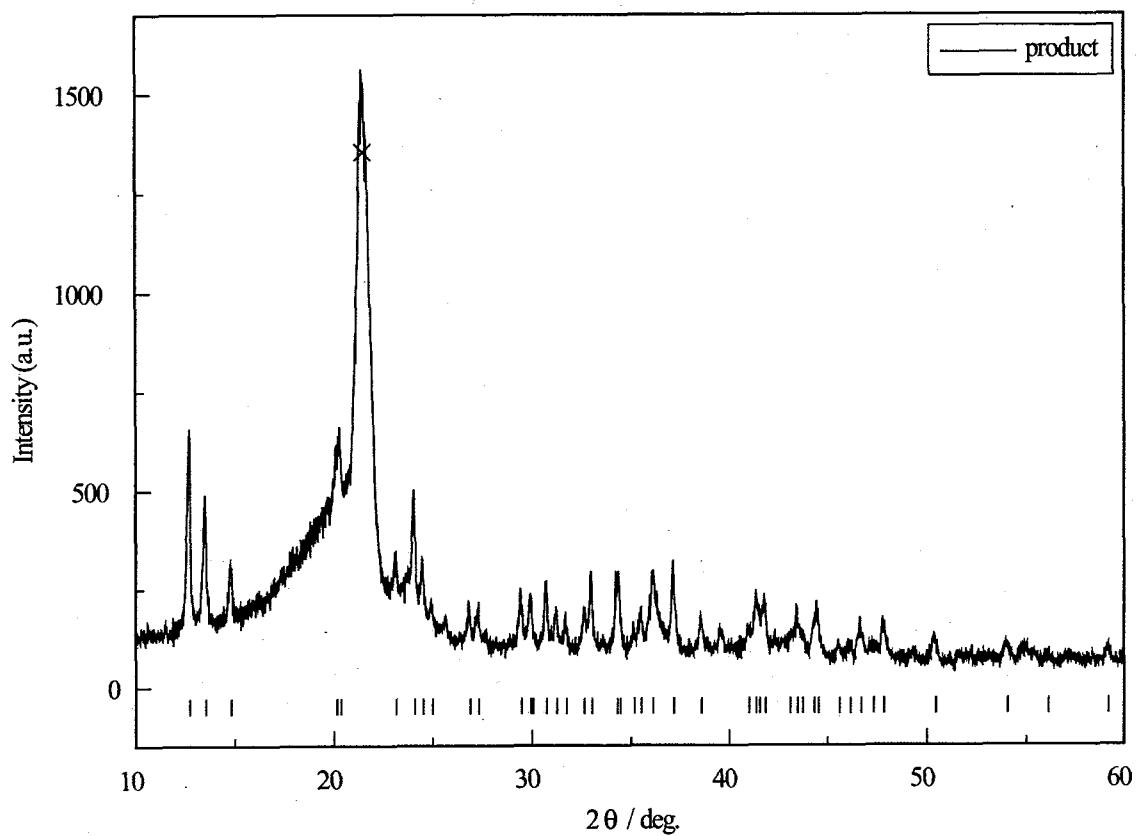


Fig. 5 Powder X-ray diffraction pattern of the product obtained in RUN15. The symbol \times stands for the peak derived from the polyethylene bag, || for the diffraction data of $(\text{NH}_4)_2\text{GdCl}_5$ in the PDF.

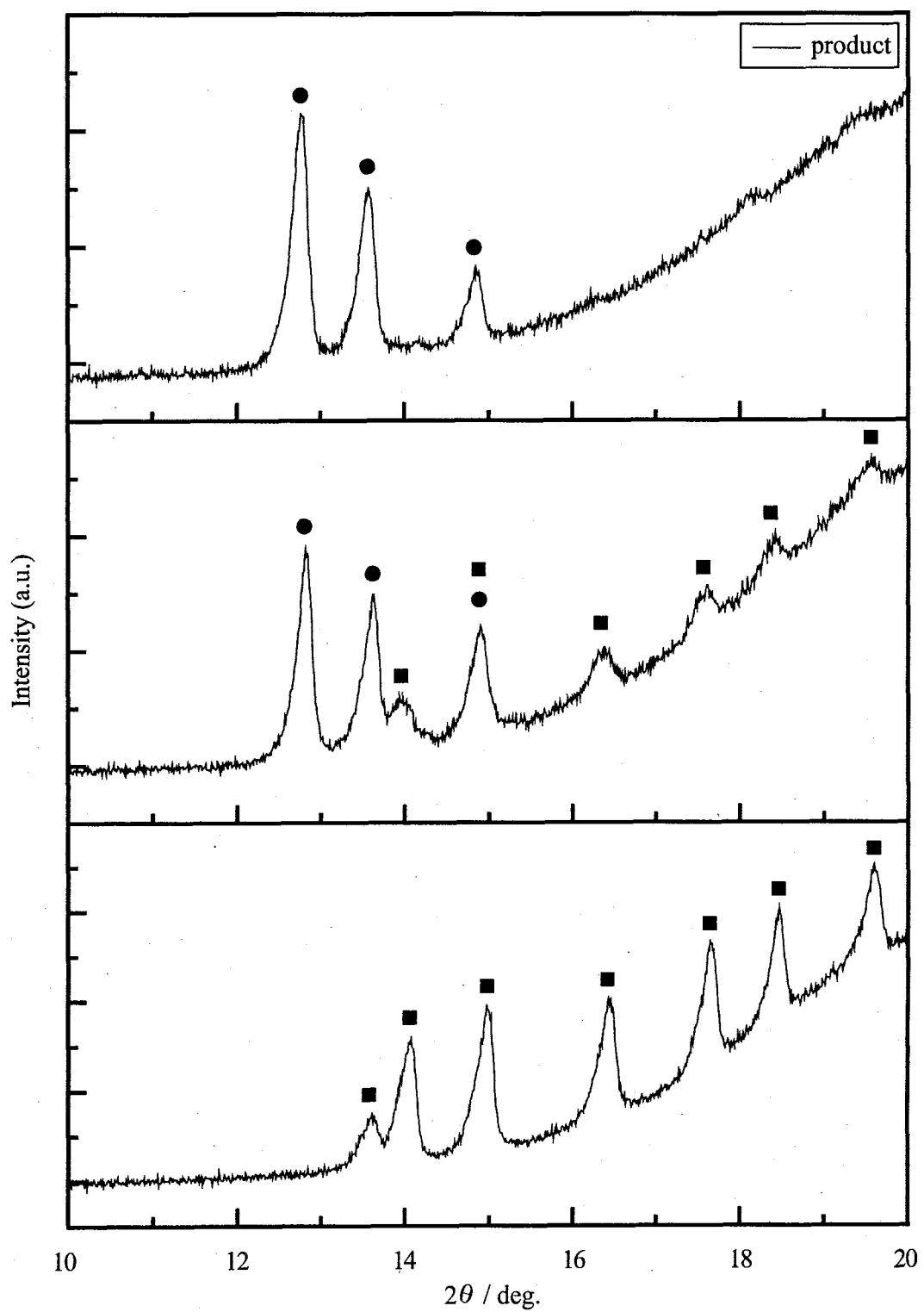


Fig. 6 Powder X-ray diffraction patterns of the product obtained in RUN17. Top graph: the pattern measured immediately, middle graph: measured after 5 days, bottom graph: measured after 11 days. The symbol ● stands for the peak derived from $(\text{NH}_4)_2\text{GdCl}_5$, ■ the peak derived from $\text{GdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

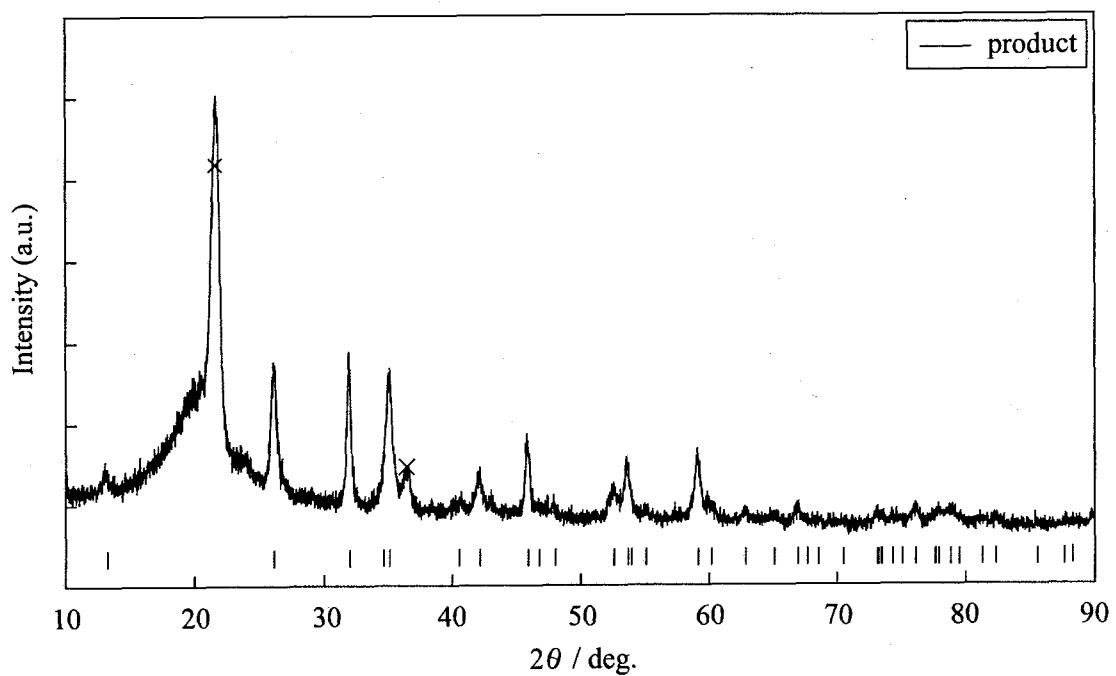


Fig. 7 Powder X-ray diffraction pattern of the product obtained by heating the mixture of $(\text{NH}_4)_2\text{GdCl}_5$ and $\text{GdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. The symbol \times stands for the peak derived from the polyethylene bag, | for the diffraction data of GdOCl in the PDF.

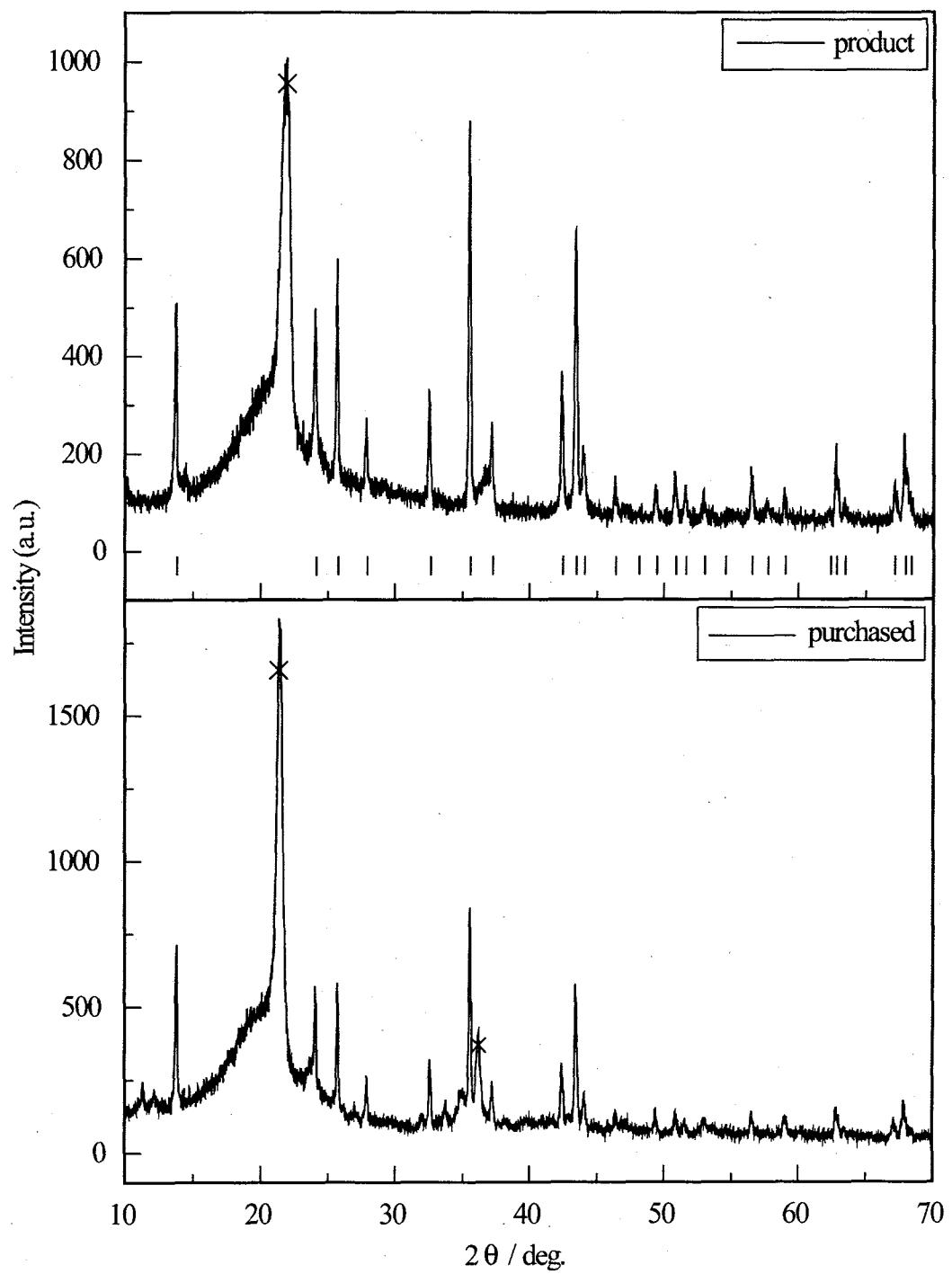


Fig. 8 Powder X-ray diffraction patterns. Top graph: the pattern of the product obtained by heating $(\text{NH}_4)_2\text{GdCl}_5$, bottom graph: the pattern of purchased sample of GdCl_3 . The symbol \times stands for the peak derived from the polyethylene bag, | for the diffraction data of GdCl_3 in the

This is a blank page.

国際単位系 (SI)

表1. SI 基本単位		
基本量	SI 基本単位	
	名称	記号
長さ	メートル	m
質量	キログラム	kg
時間	秒	s
電流	アンペア	A
熱力学温度	ケルビン	K
物質量	モル	mol
光度	カンデラ	cd

表2. 基本単位を用いて表されるSI組立単位の例		
組立量	SI 基本単位	
	名称	記号
面積	平方メートル	m ²
体積	立方メートル	m ³
速度	メートル毎秒	m/s
加速度	メートル毎秒毎秒	m/s ²
波数	メートル毎秒	m ⁻¹
密度(質量密度)	キログラム毎立法メートル	kg/m ³
質量体積(比重)	立法メートル毎キログラム	m ³ /kg
電流密度	アンペア毎平方メートル	A/m ²
(物質量)濃度	モル毎立方メートル	mol/m ³
輝度	カンデラ毎平方メートル	cd/m ²
屈折率(数の)	1	1

表5. SI 接頭語					
乗数	接頭語	記号	乗数	接頭語	記号
10 ²⁴	ヨタ	Y	10 ⁻¹	デシ	d
10 ²¹	ゼタ	Z	10 ⁻²	センチ	c
10 ¹⁸	エク	E	10 ⁻³	ミリ	m
10 ¹⁵	ペタ	P	10 ⁻⁶	マイクロ	μ
10 ¹²	テラ	T	10 ⁻⁹	ナノ	n
10 ⁹	ギガ	G	10 ⁻¹²	ピコ	p
10 ⁶	メガ	M	10 ⁻¹⁵	フェムト	f
10 ³	キロ	k	10 ⁻¹⁸	アト	a
10 ²	ヘクト	h	10 ⁻²¹	ゼット	z
10 ¹	デカ	da	10 ⁻²⁴	ヨクト	y

表3. 固有の名称とその独自の記号で表されるSI組立単位

組立量	SI 組立単位		
	名称	記号	他のSI単位による表し方
平面角	ラジアン(a)	rad	m · m ⁻¹ = ^(b)
立体角	ステラジアン(b)	sr(c)	m ² · m ⁻² = ^(b)
周波数	ヘルツ	Hz	s ⁻¹
圧力, 応力	ニュートン	N	m · kg · s ⁻²
エネルギー, 仕事, 熱量	ジュール	J	m ² · kg · s ⁻²
功率, 放射束	ワット	W	m ² · kg · s ⁻³
電荷, 電気量	クーロン	C	s · A
電位差(電圧), 起電力	ボルト	V	m ² · kg · s ⁻³ · A ⁻¹
静電容量	フアード	F	C/V
電気抵抗	オーム	Ω	m ² · kg · s ⁻³ · A ⁻²
コンダクタンス	シージメンス	S	A/V
磁束密度	テスラ	T	Wb/m ²
インダクタンス	ヘンリ	H	Wb/A
セルシウス温度	セルシウス度	°C	K
光照度	ルーメン	lm	cd · sr(c)
(放射性核種)放射能吸収線量, 質量エネルギー	ベクレイ	Gy	J/kg
一分率, カーマ			m ² · s ⁻²
線量当量, 周辺線量当量, 方向性線量当量, 個人線量当量, 組織線量当量	シーベルト	Sv	J/kg

(a) ラジアン及びステラジアンの使用は、同じ次元であつても異なる性質をもつた量を区別するときの組立単位の表し方として利点がある。組立単位を形作るときのいくつかの用例は表4に示されている。

(b) 実際には、使用する時には記号rad及びsrが用いられるが、習慣として組立単位としての記号“1”は明示されない。

(c) 測光学では、ステラジアンの名称と記号srを単位の表し方の中にそのまま維持している。

(d) この単位は、例としてミリセルシウス度m°CのようにSI接頭語を伴って用いても良い。

表4. 単位の中に固有の名称とその独自の記号を含むSI組立単位の例

組立量	SI 組立単位		
	名称	記号	SI 基本単位による表し方
粘度	パスカル秒	Pa · s	m ⁻¹ · kg · s ⁻¹
のモーメント	ニュートンメートル	N · m	m ² · kg · s ⁻²
表面張力	ニュートン每メートル	N/m	kg · s ⁻²
角速度	ラジアン毎秒	rad/s	m ⁻¹ · s ⁻¹ =s ⁻¹
角加速度	ラジアン毎平方秒	rad/s ²	m ⁻¹ · s ⁻² =s ⁻²
熱流密度, 放射照度	ワット毎平方メートル	W/m ²	kg · s ⁻³
熱容量, エントロピー	ジュール毎ケルビン	J/K	m ² · kg · s ⁻² · K ⁻¹
質量熱容量(比熱容量), 質量エンタルピー	ジュール毎キログラム	J/(kg · K)	m ² · s ⁻² · K ⁻¹
質量エネルギー(比エネルギー)	ジュール毎キログラム	J/kg	m ² · s ⁻² · K ⁻¹
熱伝導率	ワット每メートル每ケルビン	W/(m · K)	m · kg · s ⁻³ · K ⁻¹
体積エネルギー	ジュール每立方メートル	J/m ³	m ⁻¹ · kg · s ⁻²
電界の強さ	ボルト每メートル	V/m	m · kg · s ⁻³ · A ⁻¹
体積電荷	クーロン每立方メートル	C/m ³	m ⁻³ · s · A
電気変位	クーロン每平方メートル	C/m ²	m ⁻² · s · A
誘電率	ファラード每メートル	F/m	m ⁻³ · kg ⁻¹ · s ⁴ · A ²
透磁率	ヘンリー每メートル	H/m	m · kg · s ⁻² · A ⁻²
モルエネルギー	ジュール每モル	J/mol	m ² · kg · s ⁻² · mol ⁻¹
モルエンタルピー	ジュール每モル毎ケルビン	J/(mol · K)	m ² · kg · s ⁻² · K ⁻¹ · mol ⁻¹
モル熱容量	クーロン每キログラム	C/kg	kg ⁻¹ · s · A
照射線量(X線及びγ線)	クーロン每秒	Gy	m ² · s ⁻³
吸収線量	ワット每ステラジアン	W/sr	m ⁴ · m ⁻² · kg · s ⁻³ =m ² · kg · s ⁻³
放射強度	ワット每平方メートル	W/(m ² · sr)	m ² · m ⁻² · kg · s ⁻³ =kg · s ⁻³
放射輝度	ワット每ステラジアン		

表6. 国際単位系と併用されるが国際単位系に属さない単位

名称	記号	SI 単位による値
分	min	1 min=60s
時	h	1h = 60 min=3600 s
日	d	1 d=24 h=86400 s
度	°	1° =(π/180) rad
分	'	1' =(1/60)° =(π/10800) rad
秒	"	1" =(1/60)' =(π/648000) rad
リットル	L	1L=1 dm ³ =10 ⁻³ m ³
トン	t	1t=10 ³ kg
ネーベル	Np	1Np=1
ベル	B	1B=(1/2) ln10(Np)

表7. 国際単位系と併用されこれに属さない単位でSI単位で表される数値が実験的に得られるもの

名称	記号	SI 単位であらわされる数値
電子ボルト	eV	1eV=1.60217733(49) × 10 ⁻¹⁹ J
統一原子質量単位	u	1u=1.6605402(10) × 10 ⁻²⁷ kg
天文単位	ua	1ua=1.49597870691(30) × 10 ¹¹ m

表8. 国際単位系に属さないが国際単位系と併用されるその他の単位

名称	記号	SI 単位であらわされる数値
海里	里	1海里=1852m
ノット	ト	1ノット=1海里每時=(1852/3600)m/s
アーチル	a	1a=1 dam ² =10 ⁴ m ²
ヘクタール	ha	1ha=1 hm ² =10 ⁴ m ²
バル	bar	1 bar=0.1MPa=100kPa=100hPa=10 ⁵ Pa
オングストローム	Å	1 Å=0.1nm=10 ⁻¹⁰ m
バーン	b	1 b=100fm ² =10 ⁻²⁸ m ²

表9. 固有の名称を含むCGS組立単位

名称	記号	SI 単位であらわされる数値
エルグ	erg	1 erg=10 ⁻⁷ J
ダイン	dyn	1 dyn=10 ⁻⁵ N
ボアズ	P	1 P=1 dyn · s/cm ² =0.1Pa · s
ストークス	St	1 St=1cm ² /s=10 ⁻⁴ m ² /s
ガウス	G	1 G=10 ⁻⁴ T
エルステッド	Oe	1 Oe=(1000/4π) A/m
マクスウェル	Mx	1 Mx=10 ⁻⁸ Wb
スチル	sb	1 sb=1cd/cm ² =10 ⁴ cd/m ²
ホル	ph	1 ph=10 ⁴ lx
ガル	Gal	1 Gal=1cm/s ² =10 ⁻² m/s ²

表10. 国際単位に属さないその他の単位の例

名称	記号	SI 単位であらわされる数値
キュリ	Ci	1 Ci=3.7 × 10 ¹⁰ Bq
レントゲン	R	1 R=2.58 × 10 ⁻² C/kg
ラド	rad	1 rad=1cGy=10 ⁻² Gy
レム	rem	1 rem=1 cSv=10 ⁻² Sv
X線単位	IX unit	1X unit=1.002 × 10 ⁻⁴ nm
ガンマ	γ	1 γ=1 nT=10 ⁻⁹ T
ジヤンスキー	Jy	1 Jy=10 ⁻²⁰ W · m ⁻² · Hz ⁻¹
フェルミ	fm	1 fermi=1 fm=10 ⁻¹⁵ m
メートル系カラット	Torr	1 metric carat=200 mg=2 × 10 ⁻⁴ kg
トーラル		1 Torr=(101 325/760) Pa
標準大気圧	atm	1 atm=101 325 Pa
カリ	cal	1 cal=1J
ミクロ	μ	1 μ=1pm=10 ⁻⁶ m