

JAERI-M

9159

ニトロシルルテニウムニトロ錯体の化学

1980年11月

吾 勝 永 子

日本原子力研究所
Japan Atomic Energy Research Institute

この報告書は、日本原子力研究所が JAERI-M レポートとして、不定期に刊行している研究報告書です。入手、複製などのお問合せは、日本原子力研究所技術情報部（茨城県那珂郡東海村）あて、お申しこしください。

JAERI-M reports, issued irregularly, describe the results of research works carried out in JAERI. Inquiries about the availability of reports and their reproduction should be addressed to Division of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki ken, Japan.

ニトロシルルテニウムニトロ錯体の化学

日本原子力研究所ラジオアイソotope・原子炉研修所

吾勝 永子

(1980年10月7日受理)

ルテニウムはその化学的性質のため、化学的挙動が複雑なことで知られている。そしてこのことが使用済燃料の再処理や廃棄物処理において、ルテニウムの問題を生じる原因となっている。照射ウランを硝酸にとかすと、発生する酸化窒素や亜硝酸のため、核分裂生成物のルテニウムはニトロシルルテニウムとなる。ニトロシルルテニウムをとり上げた研究が多いが、そのうちニトロ錯体関連のものを、著者がテトラニトロニトロシルルテニウム化合物の研究をとおして得た経験と共に、今後のニトロシルルテニウムの研究に役立つよう整理し、まとめた。

Chemistry of Nitro Complexes of Nitrosylruthenium

Eiko AKATSU

Radioisotope and Nuclear Engineering School, JAERI

(Received October 7, 1980)

The chemical behavior of ruthenium is known to be especially complex because of its chemical property. This caused some problems of ruthenium in the treatment of highly radioactive fission products encountered in the reprocessing of the spent fuel. Nitrous acid and nitrogen oxides, formed on the dissolution of the spent fuel in nitric acid, changed ruthenium of fission products into nitrosylruthenium. Thus, the nitrosylruthenium has been studied by many investigators. In this report, data reported on nitro complexes of nitrosylruthenium was reviewed together with author's experiences obtained through the study of tetranitro complex of nitrosylruthenium.

Keywords: Nitrosylruthenium, Nitro Complexes, Chemistry, Preparation, Analysis, Chemical Properties

目 次

1 はじめに.....	1
2 ルテニウムの化学.....	1
3 ニトロシルルテニウムニトロ錯体の合成.....	3
3.1 ニトロシルルテニウムのテトラニトロ錯体.....	3
3.2 ニトロシルルテニウムのジニトロ錯体.....	3
4 ニトロシルルテニウムニトロ錯体の性質.....	4
4.1 吸収スペクトル.....	4
4.2 潮解と風解.....	4
4.3 化学反応.....	4
5 分離分析.....	6
5.1 共沈と沈殿.....	6
5.2 沔紙クロマトグラフィ.....	6
5.3 溶媒抽出.....	6
5.4 イオン交換.....	7
5.5 ニトロシルルテニウムニトロ錯体の分析.....	7
5.5.1 全窒素.....	7
5.5.2 硝酸イオン.....	7
5.5.3 亜硝酸イオン.....	7
5.5.4 ニトロシル窒素.....	7
5.5.5 ニトロシルルテニウム.....	7
5.5.6 ルテニウム.....	8
謝　　辞.....	8
参考文献.....	18

Contents

1.	Introduction.....	1
2.	Chemistry of ruthenium.....	1
3.	Preparation of nitro complex of nitrosylruthenium.....	3
3.1.	Tetranitro complex of nitrosylruthenium.....	3
3.2.	Dinitro complex of nitrosylruthenium.....	3
4.	Properties of nitro complex of nitrosylruthenium.....	4
4.1.	Absorption spectra.....	4
4.2.	Deliquescence and efflorescence.....	4
4.3.	Chemical reactions.....	4
5.	Separation and analyses.....	6
5.1.	Co-precipitation and precipitation.....	6
5.2.	Paper chromatography.....	6
5.3.	Solvent extraction.....	6
5.4.	Ion exchange.....	7
5.5.	Analyses of nitro complex of nitrosylruthenium.....	7
5.5.1.	Total nitrogen.....	7
5.5.2.	Nitrate ion.....	7
5.5.3.	Nitrite ion.....	7
5.5.4.	Nitrosyl group.....	7
5.5.5.	Nitrosylruthenium.....	7
5.5.6.	Ruthenium.....	8
	Acknowledgement.....	8
	Reference.....	18

1. はじめに

ルテニウムは核分裂生成物に含まれる多くの種類の元素の中のひとつである。その核分裂生成物ルテニウムは表1に示す核種を含んでいる。この表から分るように、核分裂収率の高い同位体には安定同位体が多く、元素としての、全体の生成量も多い。放射性同位体のなかでは半減期の長い¹⁰⁶Ruと¹⁰³Ruの2同位体が重要である。この2つの同位体は再処理や廃棄物処理の際に取り扱う核分裂生成物に含まれている。さらにルテニウムは、その化学的性質のため化学的挙動が複雑なことでよく知られている。このことは再処理や廃棄物処理におけるルテニウムの問題を生じる原因である。照射ウランを硝酸にとかすと、ルテニウムはニトロシルルテニウムの形になるといわれ、ニトロシルルテニウムに関する研究や調査報告は非常に多い。しかしその化学的性質のため、基礎研究や分析の場合には極限状態を扱って化学種を一定にそろえることが行われる。そして通常みられる極限でない状態は複雑であり、なかなか明確にならないというのが実状といえよう。多数の研究報告もニトロシルルテニウム化合物の性質の複雑な実態を反映しているものが少なくない。そこで今後のニトロシルルテニウム化合物の研究のために、著者らによるニトロシルルテニウムのテトラニトロ錯体の研究⁽¹⁾をとおして集めた文献から、ニトロ錯体関係の文献を整理してまとめることとした。

2. ルテニウムの化学

まずルテニウムの化学について簡単に述べる。

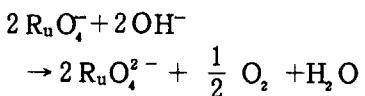
ルテニウムは原子番号44、原子量107.07、周期表では第8族に属し、白金族元素のひとつでもある。ルテニウム金属は融点2523K、沸点4173K、比重12.41(20℃)、銀白色の金属である。酸化状態として0価のカルボニルから+2、+3、+4、+5、+6、+7、+8価まで8種の状態が可能であり、とりうる酸化状態の多い元素である^(2, 3, 4)。このうちおもなものは+2、+3価である。0価のときの電子配置は[Kr] 4d⁷ 5s、Ru²⁺では4d⁶である。

ルテニウム酸化物は空気中に放置した金属の表面や、空気中で金属を加熱した場合に生成する二酸化ルテニウム RuO₂のほか、分離に利用される四酸化ルテニウム RuO₄がある。四酸化ルテニウムは融点298.5Kの黄色針状結晶で常温でもたやすく蒸発し、318Kで気化がはじまる。379Kで分解し、急熱すると爆発することがある。



四酸化ルテニウムがこのような性質をもっているため、核分裂生成物中のルテニウムは危険性の大きい部類に分類されている。また四酸化ルテニウムの気体はオゾン臭をもち、人体に有毒である。水、有機溶媒にとけやすい。水への溶解度は2.03g/100gH₂O(293K)である。酸性

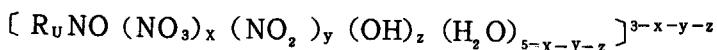
溶液、四塩化炭素の中では $R_uO_4^-$ として存在しうるが、アルカリ性溶液では過ルテニウム酸、 $R_uO_4^-$ 、ルテニウム酸 $R_uO_4^{2-}$ へ還元されてとける。



定量分析の操作では 8 価にそろえるための化学処理が有効で、よく利用される^(4, 5)。ルテニウム酸はマンガン酸やレニウム酸と、過ルテニウム酸は過マンガン酸や過レニウム酸と似ていて、強く着色しており、この色が分析に利用される^(2, 4, 5)。前述のように四酸化ルテニウムから、または低原子価のルテニウムを酸化することによって生成する。

3 価のルテニウムは最も安定な酸化状態で MR_uCl_4 、 R_uCl_3 などの形で安定に存在する。また 3 価のルテニウムはハロゲン錯体、アンミン錯体など多数の錯体を生成することが知られている^(3, 4, 5, 6)。使用済み燃料を硝酸にとかすときに発生する亜硝酸イオンのために生成するニトロシルルテニウム R_uNO^{3+} は、はじめ R_u^{3+} の NO 錯体とされていたが、赤外吸収スペクトルの結果などから、一たん生成したニトロシルルテニウムは R_u^{2+} と NO^+ の状態に近いことがわかった^(3, 6)。 R_u^{2+} は非常につよいπドナーであり、πアクセプターの NO^+ と結合して安定な錯体となる。ニトロシルルテニウム R_uNO^{3+} はニトロシルオスミウムとは異なり、酸や酸化剤に対して安定で、鉛酸中で煮沸したいで分解するのはむつかしいとされている^(3, 6)。強アルカリ性溶液中デバルダ合金によって分解されるが 0.2M 以下の硝酸では第 1 鉄イオンやニッケル金属で部分的に分解されるにすぎない^(1, 7)。ニトロシルルテニウムは亜硝酸ナトリウム、亜硝酸カリウム、亜硝酸、二酸化窒素、一酸化窒素などを用いて合成される。ニトロシルルテニウムを含む化合物の色は黄色から橙、赤、褐色、黒に至るまで広い範囲にわたる。 R_uNO^{3+} として 100 以上の化合物の生成が知られており⁽⁵⁾、そのリガンドは Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 SCN^- 、 CN^- 、 NO_3^- 、 NO_2^- 、 OH^- 、 SO_4^{2-} 、しゅう酸イオン、アセチルアセトナト、 H_2O 、 NH_3 、ピリジンなど多種類である。ニトロシルルテニウムのニトラト、ニトロ、アコ、ヒドロキソ錯体で報文に見出されるものを表 2 にまとめた。化学合成、化学分析によって具体的に確認されたもののほか、たとえば、ある現象が、その化合物を考えることによってうまく説明されるような推定にもとづく化合物も含まれている。

再処理の過程で水溶液中に存在するニトロシルルテニウム化合物は



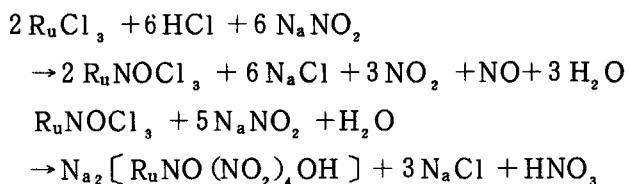
の一般式をもつ。図 1 に示すような八面体構造の錯体で、ニトロシル基はつよいトランス効果を示す⁽⁶⁾。ニトラト錯体は水溶液の硝酸濃度、亜硝酸濃度などによってその化学種に変化を生じる^(6, 8, 9)。ニトロ錯体は変化がおそいが一旦生成するとニトラト錯体よりも安定である。たとえば四酸化ルテニウムへの酸化も、対応するニトラト錯体にくらべてむつかしい^(6, 10)。またニトロ錯体は共沈やフロキュレーションによって水相から除去するのがむつかしく、排液に入りやすいといわれている^(10, 11)。再処理に関連のあるものとして、このほかにりん酸トリプチルを含む錯体も知られている^(6, 15)。この種のニトロシルルテニウムを実用的な面からとり上げた研究、とくに水溶液系では化学種が一定しないことから生じる困難な面がある。なかでもニトラト錯

体は水相の諸条件による変化がいちじるしく、化学種の同定がむつかしい。このためかニトラ錯体をとり上げた研究は多いが、ニトラ錯体に比較してニトロ錯体関係の報告は少ないようである。

3. ニトロシルルテニウムニトロ錯体の合成

3.1 ニトロシルルテニウムのテトラニトロ錯体

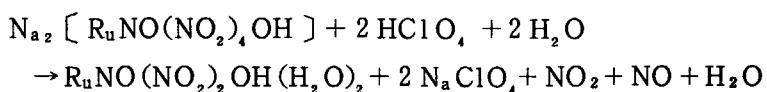
ニトロシルルテニウムテトラニトロ錯体のナトリウム塩、 $\text{Na}_2[\text{RuNO}(\text{NO}_2)_4\text{OH}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、はFletcher らの方法⁽⁷⁾により合成できる。



著者ら⁽¹⁾は三塩化ルテニウム三水和物の粉末または塊と、亜硝酸ナトリウムを用いて合成した。はじめの反応でニトロシル基を入れたのち、条件をかえてニトロ基を入れる。ルテニウムにニトロシル基を入れる反応の際発生する酸化窒素気体のため液体がとび散るので、放射性同位体でラベルした化合物を合成する場合には、とくに注意する必要がある。また上式にしたがって計算すると、 RuCl_3 1.0 g に対して 1 M 塩酸 14.5 ml および亜硝酸ナトリウム 1.0 g を加えることになるが、Fletcher らは 1 M 塩酸を 4 ml しか加えていない。この理由は不明である。著者の経験では上記の方法で合成したテトラニトロ錯体は、再結晶による精製の際多量の塩化ナトリウムと分離しなければならない。塩化ナトリウムとテトラニトロ錯体では溶解度の温度による差が前者では小さく後者では大きいので、温溶液の状態で分離するとよいように思われる。橙色の柱状ないしは針状の結晶が得られる。溶解度はかなり大きいようで、とくに温溶液(約 80 °C)ではたいへんよくとける。ほかにカリウム、ルビジウム、トリオクチルアンモニウム塩が合成されている⁽⁶⁾。

3.2 ニトロシルルテニウムのジニトロ錯体

Brown⁽¹²⁾はテトラニトロ錯体の分解によって、ジニトロ錯体を合成した。



分解後 NaClO_4 を陽・陰イオン交換体混合物に吸着させて除く。著者は 1 M 過塩素酸で分解し、ダイヤイオン SKN-1, SAN-1 混合物による NaClO_4 の除去をこころみたが、約 1 分でル

テニウム全部がイオン交換体に吸着され合成に失敗した。また同じ 1M 過塩素酸による分解生成物の沪紙クロマトグラフィはジニトロ錯体（中性）の挙動を示さなかった。このことからおそらく 1M 過塩素酸では酸濃度が高すぎてジニトロ錯体以上に分解がすすんだか、あるいは OH⁻ 基を含まないジニトロ錯体が生成したものと思われる。

一方、Fletcher ら⁽⁷⁾ はテトラニトロ錯体を 1M の酸の中で加温すると、酸化窒素が出ることおよび酸化剤の共存で 1M 硫酸中で加温することにより 4 分子中 2 分子のニトロ基がとれることを見ている。著者は量論量の 1M 過塩素酸とテトラニトロ錯体とを約 85 ~ 90 °C で加温したとき、褐色の気体の発生をみたが、生成物の沪紙クロマトグラフィは前述のようにジニトロ錯体の報告値⁽¹²⁾ とは一致せず、モノニトロ錯体または錯体をつくっていないニトロシルルテニウムの挙動と一致した。テトラニトロ錯体の酸分解に対してはさらに詳細な検討が必要と思われる。

4. ニトロシルルテニウムニトロ錯体の性質

4.1 吸収スペクトル

赤外吸収スペクトルのデータを表 3 と図 2 に示す。著者の合成したテトラニトロ錯体の測定データ（図 2）によると、KB_r ディスク法で測定した場合 120 °C で無水塩にした試料、水和物試料いづれもニトロシルルテニウム化合物の濃度を下げるとき、1902 cm⁻¹ の吸収にスプリットティングを生じる。乾燥状態のグローブボックス内で測定していないので、水分の影響と考えられる。またジニトロ錯体、混合錯体の例⁽²⁰⁾ を図 3 に示す。

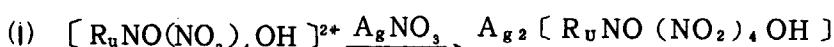
可視部の吸収スペクトルではテトラニトロ錯体の測定例（島津 UV-210、ダブルビーム分光光度計使用）、ジニトロ錯体の測定例⁽¹²⁾、および典型的なニトロ錯体混合物の例⁽⁸⁾ を図 4 に示す。また Fletcher ら⁽⁷⁾ はテトラニトロ錯体の場合、3500 Å まで吸収ピークがないと報告している。水溶液は黄色く見えるが、水和物結晶は橙色である。

4.2 潮解と風解

テトラニトロ錯体 2 水和物と無水物は空气中で安定である。一方 2 水和物は塩化カルシウムのデシケータ内に放置すると風解する⁽¹⁾。

4.3 化学反応

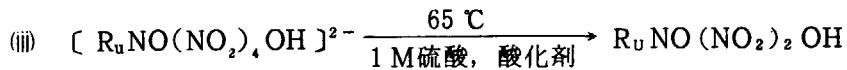
テトラニトロ錯体の化学反応として報文中に見出されるものをつぎに示す。



水にとけない黄色沈殿を生じる⁽⁷⁾。沈殿はアンモニア水にとける。

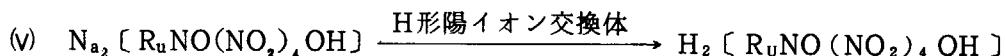


水酸化物はpH 6.4で最もよく沈殿する⁽⁷⁾。遠心分離が必要な形状の沈殿で、乾燥すると濃褐色になる。



ジニトロ錯体を生じると溶液の色は黄色から橙色にかわる。ジニトロ錯体固体の色は橙褐色である⁽⁷⁾。

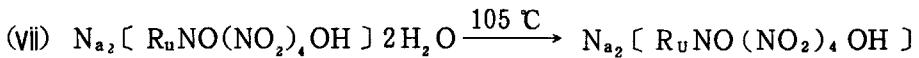
(iv) 陰イオン交換体 Deacidite FF によく吸着される⁽⁷⁾。



酸としての性質をしらべる目的で合成された⁽⁷⁾。



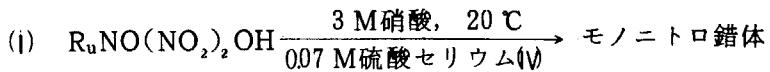
ジニトロ錯体合成法として報告されている⁽¹²⁾。



示差熱および熱重量分析の結果、105 °Cにおける吸熱反応の重量減少は2分子の水がとれる反応に相当することが分った⁽¹⁾。さらに昇温速度 20 °C min⁻¹ では 105 °C から 200 °C までは変化がみられず、無水物は 200 °C まで安定であることが分った。このほか 245, 295, 380 °C に吸熱反応、405 °C に発熱反応があり、重量の減少から計算すると 295 °C では $RuNO(OH)O (\cong) + 2N_aNO_2$, 405 °C では $RuO_2 + N_aNO_2 + N_aNO_3$ の生成に相当する。 N_aNO_2 と N_aNO_3 はこの温度では安定とみられる⁽¹⁹⁾。他方 200 °C 以上で OH 基が水分子としてとれ、さらに高温で N_aNO_2 と N_aNO_3 を生成し、約 350 °C で発熱反応により $RuNO$ が RuO_2 に変化するとの報告がある⁽⁶⁾。水和物から無水物への変化を除いては、全体に疑問の点が多く、さらに検討の必要がある。

(ix) $H_2 [RuNO(NO_2)_4OH]$ の中和⁽⁷⁾。電位差滴定のデータを図 5 に示す。この図からみると $pK_1 = 1.83$, $pK_2 = 7.00$ となる。

ジニトロ錯体の反応としてつぎに示すものが報告されている⁽¹²⁾。



5. 分離分析

5.1 共沈と沈殿

テトラニトロ錯体は銀(I)と黄色の水に難溶性の沈殿を生じる⁽⁷⁾。

ニトロ錯体をフロックと攪拌することによって溶液から除去する試験のデータを表4に示す。^(11, 21)ニトロ錯体はニトラト錯体にくらべて除去率が低い。Brownらもニトロ錯体をフロックによって除去する場合、除去率は低いと報告している⁽¹⁰⁾。海水からの除去もまったく同じ傾向を示している^(28, 29)。著者らの実験⁽¹⁾では、鉄Ⅲをアンモニアで沈殿させた場合、共存するテトラニトロ錯体の共沈率は0.4%であった。事実上全く共沈しないといえる。

5.2 沔紙クロマトグラフィ

テトラ、ジ、モノニトロニトロシルルテニウムおよび錯体を形成していないニトロシルルテニウム(R_uNO^{3+})のRfを表5にまとめて示す。錯体を形成していないニトロシルルテニウムは表2の1の、アコ錯体に相当する化学種と思われる。表5ではテトラニトロ錯体のRfに不一致がみられる⁽¹³⁾。著者の実験によると⁽¹³⁾、涙紙としてWhatman No.1またはTOP No.53を用い、メチルイソプロピルケトン(MIPK)で溶離したとき、MIPKの3M硝酸による前処理を省くとRfはゼロになる。またTOYO No.50を涙紙に用いた場合、約50%の確率で約0.1のRfを与えた。涙紙メーカーはTOYO No.50について、無機分析以外の用途に適するとしている。この涙紙は比較的厚い涙紙で、ニトロシルルテニウム化合物の挙動を見るには適さないのではないかと思われる。Wainらの recommended method⁽¹⁷⁾を用いた場合、テトラニトロ錯体のRfは 0.9 ± 0.05 と判断された⁽¹³⁾。他方ニトラト錯体については、モノ、ジ、トリ、テトラ、ペンタニトラト錯体のRfが多数報告されている^(8, 17, 18, 27)。しかしWainら⁽²⁷⁾の値は同じくWainらの新しい文献^(8, 17)によって訂正されているなど注意を要する。

5.3 溶媒抽出

りん酸トリブチル(TBP)による溶媒抽出のデータを表6^(6, 12, 24)および⁽²¹⁾に示す。ニトラト錯体のデータは多いがニトロ錯体では少ない。りん酸トリブチルを用いた抽出クロマトグラフィ⁽³⁰⁾ではモノニトロ、ジニトロ錯体についてしらべられているが、2M硝酸でいくらか抽出されるRfを示している。ほかに分析関係では四酸化ルテニウムに酸化して四塩化炭素へ抽出する方法があるが、とくに安定なニトロ錯体に対して定量性を検討した報告は見あたらなかった。

5.4 イオン交換

テトラニトロ錯体は陰イオン交換体によく吸着される⁽⁷⁾。ジニトロ錯体は中性の化学種, $R_uNO(NO_2)_2OH(H_2O)_2$, では陽・陰イオン交換体いづれにも吸着されないが, 5分間ふりまぜで50%, 1時間ふりまぜで95%が吸着される化学種に変化する⁽¹²⁾。

5.5 ニトロシルルテニウムニトロ錯体の分析

5.5.1 全窒素

強アルカリ中デバルダ合金によってアンモニアにかえたのち水蒸気蒸留して定量する方法⁽⁷⁾がある。著者の経験では、このとき使用する水酸化ナトリウム濃度はあまり高くない方がよかつた。分解フラスコに100mlのものを用いた場合、水50ml, デバルダ合金0.5g, 50%水酸化ナトリウム溶液1mlを用い、10~20μgの窒素を分析した場合によい結果を与えた。この条件は全窒素分析の文献^(25, 26)を参考にして試験した結果である。

5.5.2 硝酸イオン

表2に示すようにニトロシルルテニウムのニトロ錯体にはニトロニトラト混合錯体もあり、ニトラト基を定量したり、元素分析の結果から化学式をみちびく際にニトロかニトラトかを区別する必要がある場合、硝酸イオンの定量が行なわれる。つぎのような方法があり、もちろんニトラト錯体にも用いられている。

(i) ニトロシルルテニウム R_uNO^{3+} を hydrosulfide として除いたのち、硝酸ニトロンとして定量する⁽⁷⁾。

(ii) 酢酸ニトロンと水に溶解直後のニトロシルルテニウム化合物とを反応させ、煮沸すると、硝酸ニトロンが沈殿として残り、酢酸ニトロシルルテニウムがピンク色の上澄として残る⁽¹⁴⁾。

(iii) アルカリ性溶液中で煮沸してニトラト錯体からはずして硝酸イオンとする。酢酸酸性にして再び煮沸したのち、0℃まで冷却して硝酸ニトロンの沈殿を得る。この場合 NO_2^- は2g/lをこえないようにする。それ以上では妨害となる⁽¹²⁾。

5.5.3 亜硝酸イオン

硫酸セリウム(IV)による酸化によって定量している⁽¹²⁾。

5.5.4 ニトロシル窒素

ニトロシルルテニウム R_uNO^{3+} を hydrosulfide として定量的に沈殿させたのち、臭化水素酸一塩酸混合物または次亜塩素酸ナトリウムにとかし、窒素をアンモニアにかえて定量する⁽⁷⁾。

5.5.5 ニトロシルルテニウム 水酸化物として定量した例がある⁽¹²⁾。

5.5.6 ルテニウム

ニトロシルルテニウム化合物中のルテニウムを定量する方法としてつぎのようなものが報告されている。

- (i) 水酸化カリウムとようゆうしてルテニウム酸塩とし、分光光度定量^(7, 12)。
- (ii) 標準試料を用いて放射化分析する⁽¹⁾。
- (iii) ニトロシルルテニウムを hydrosulfide として沈殿させ、一旦酸化物にかえたのち金属ルテニウムに還元して秤量する⁽⁷⁾。

核分裂生成物中のルテニウムの定量には担体を加えて四酸化ルテニウムとし、蒸留する方法が報告されているが、ニトロシルルテニウム化合物中のルテニウムの定量には四酸化ルテニウムにかえて定量した例はみられなかった。著者らの経験でも、テトラニトロ錯体の分析の場合、8価ルテニウムを経る方法は小さめの値を与え、再現性に問題があった。硝酸溶液中四酸化ルテニウムへの酸化はニトロシルルテニウムのニトロ錯体ではむつかしいが、ニトラト錯体や单なるニトロシルルテニウムでは容易であるとされている^(10, 21)。したがって過硫酸アンモニウムなどの酸化剤を用いて8価としたのち、蒸留あるいは溶媒抽出などを経て定量する方法はニトラト錯体に対しては有効かと思われるが、ニトロシルルテニウム化合物に対する適用例がないところから見ると、さらに検討を要する問題、ニトロシルルテニウム化合物の安定性の問題であろうかと思われる。

謝 辞

赤外吸収スペクトルの測定に御助力いたゞいた神山秀雄氏、可視部吸収スペクトルの測定に御助力いたゞいた武石秀世氏、熱重量および示差熱分析をしていた下岡謙司氏、およびテトラニトロ錯体の分析などに御助力いたゞいた米沢仲四郎氏に感謝いたします。

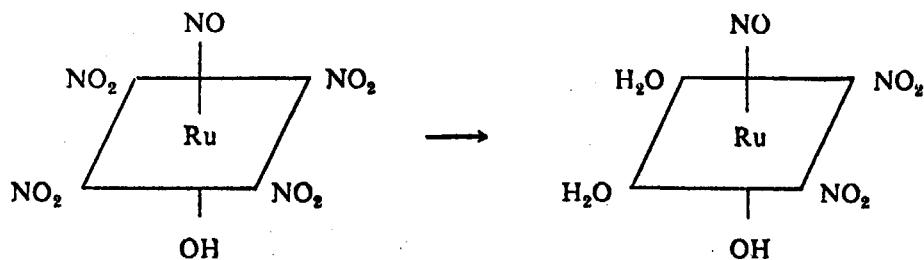


図1 テトラニトロ錯体とシスージニトロ錯体

表1 核分裂生成物ルテニウム核種

核種	壊変型式	半減期または天然同位体比	核分裂収率	
			²³⁵ U thermal	²³⁹ Pu thermal
⁹⁶ Ru		5.46%	—	—
⁹⁸ Ru		1.87%	9×10^{-7}	4×10^{-6}
⁹⁹ Ru		12.63%	6.14	6.43
¹⁰⁰ Ru		12.53%	1×10^{-4}	2×10^{-3}
¹⁰¹ Ru		17.02%	5.10	6.04
¹⁰² Ru		31.6%	4.21	6.09
¹⁰³ Ru	β^-	39.8 d	3.11	6.97
¹⁰⁴ Ru		18.87%	1.83	6.03
¹⁰⁵ Ru	β^-	4.44 h	0.95	4.17
¹⁰⁶ Ru	β^-	368 d	0.39	4.25
¹⁰⁷ Ru	β^-	3.8 m	0.19	2.89
¹⁰⁸ Ru	β^-	4.5 m	7×10^{-2}	2.44
¹⁰⁹ Ru	β^-	34.5 s	3×10^{-2}	1.23

表2 論文中にみられるニトロ, ニトラト, アコ, ヒドロキソ錯体

	錯 体	生成, 性質など	文献
1	$[RuNO(H_2O)_5]^{3+}$		4, 20
2	$RuNO(NO_3)_3(H_2O)_2$	③ + $NO_3^- \rightleftharpoons$ ② + H_2O , $K = 0.2$ 2水和物合成, ローズ赤, 潤解性, 水, ケトン, エーテル, エステル可溶	4, 7, 15 20, 22
3	$[RuNO(NO_3)_2(H_2O)_3]^+$	②の水溶液中に存在	4, 7, 9
4	$[RuNO(NO_3)_2(H_2O)_3]^+$	③にシス, トランスあり	9
5	$[RuNO(NO_3)(H_2O)_4]^{2+}$	① + $NO_3^- \rightleftharpoons$ ⑤, $K = 0.5$	4, 8, 9, 20
6	$RuNO(NO_3)_2OH(H_2O)_2$	②の水溶液中に生成, ②から合成, 赤褐色, ケトン, エーテルエ斯特ル可溶, 潤解性固体	4, 7, 22
7	$RuNO(NO_3)(OH)_2(H_2O)_2$	②の水溶液中に生成, ②から合成, 褐色, 吸湿性; 水, ケトン可溶, エーテル不溶	4, 7, 22
8	$RuNO(OH)_3H_2O$	合成, 暗褐色固体(80°C乾)	4, 7
9	$[RuNO(NO_3)_3OH(H_2O)]^-$	② \rightleftharpoons ⑨ + H^+ , $K = 10^{-3}$	4, 7
10	$[RuNO(NO_3)_3(OH)_2]^{2-}$	⑨ + $OH^- \rightarrow$	4
11	$[RuNO(NO_3)_2(OH)_2(H_2O)]^-$	⑥ + $OH^- \rightarrow$	4
12	$[RuNO(NO_3)(OH)_3H_2O]^-$	⑦ \rightleftharpoons ⑫ + H^+ , ⑦のアルカリ滴定	4, 7
13	$[RuNO(NO_3)(OH)_4]^{2-}$	⑫ + $OH^- \rightarrow$	4,
14	$[RuNO(NO_3)OH(H_2O)_3]^+$		4, 8
15	$K[RuNO(NO_3)_4H_2O]$	② + KNO_3 , 合成, 濃赤色固体	8, 15
16	$[RuNO(NO_3)_4H_2O]^-$	$[HNO_3]$ の高いところで生成	8
17	$[RuNO(NO_3)_4OH]^{2-}$		8
18	$H_2[RuNO(NO_3)_5]$	$[HNO_3]$ の高いところで生成	8
19	$[RuNO(NO_3)]_5^{2-}$	同上	8
20	$[RuNO(NO_3)_4OH]^{2-}$	Ka, K, Rb塩 2水和物合成結晶 橙色, 水, ケトン, アルコール可溶	7, 12
21	$H[RuNO(NO_3)_4OH]^-$	$pK_2 = 7.00$	1, 7
22	$H_2[RuNO(NO_3)_4OH]^-$	$pK_1 = 4.83$, ⑯ + H形樹脂	1, 7
23	$RuNO(NO_3)_2OH(H_2O)_2$	⑯より合成, 橙褐色結晶, 低 $[NO_3^-]$ 溶液中分解	12
24	$RuNO(NO_3)_2OH(H_2O)_2$	⑯にシス, トランスあり	6
25	モノニトロ錯体		6

表 2 (つづき)

	錯 体	生成, 性質など	文献
26	$R_uNO(NO_2)_3(H_2O)_2$	水中分解しやすい, 合成, 橙色結晶	12
27	$[R_uNO(NO_2)_2(H_2O)_3]^+$	$\textcircled{3} + 2NO_2^- \rightleftharpoons \textcircled{2} + 2NO_3^-$	6
28	$K_2[R_uNO(NO_2)_6]$	加熱 \rightarrow ② K塩, ② + KNO_2	6
29	$R_uNO(NO_2)(NO_3)_2(H_2O)_2$	③より合成, レンガ色固体	6, 12
30	$R_uNO(NO_2)_2(NO_3)(H_2O)_2$	1-ニトロ, 2,3-ジニトロ	6
31	$R_uNO(NO_2)_2(NO_3)(H_2O)_2$	1,3-ジニトロ, 2-ニトロ	6
32	$R_uNO(NO_2)(NO_3)OH$	1-ニトロ, 3-ニトロ	6
33	$H_2[R_uNO(NO_2)_2(NO_3)_2OH]^+$	$\textcircled{3} + 2NO_3^- \rightarrow$	10, 21
34	$[R_uNO(OH)(H_2O)_4]^{2+}$	$\textcircled{1} + OH^- \rightarrow$, 0.1M HNO_3 中 95 % の化学種	4, 10, 21
35	$[R_uNO(OH)_2(H_2O)_3]^+$	$\textcircled{2} + OH^- \rightarrow$	4
36	$[R_uNO(OH)_4H_2O]^-$	$\textcircled{8} + OH^- \rightarrow$	4
37	$[R_uNO(OH)_5]^{2-}$	$\textcircled{10} + OH^- \rightarrow$	4
38	$[R_uO_2(NO)_2NO_3]_2O$	合成, 磁気的測定, NO_3^- 分析により推定	7, 14, 20

註 このほか硝酸中に存在しうるものとして $[R_uOH]^{3+}$ ($R_uO_4 + H_2O_2$ により生成した R_u (IV))⁽²⁰⁾, (R_uOR_u) VI 硝酸塩^(6, 10)が文献中に見られる。

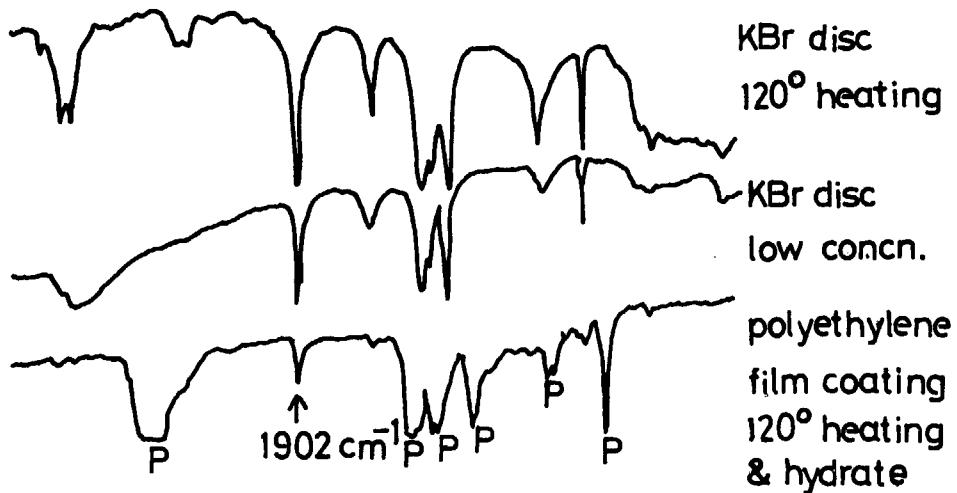


図2 テトラニトロニトロシルルテニウム化合物の赤外吸収スペクトル,
Pはポリエチレンによる吸収

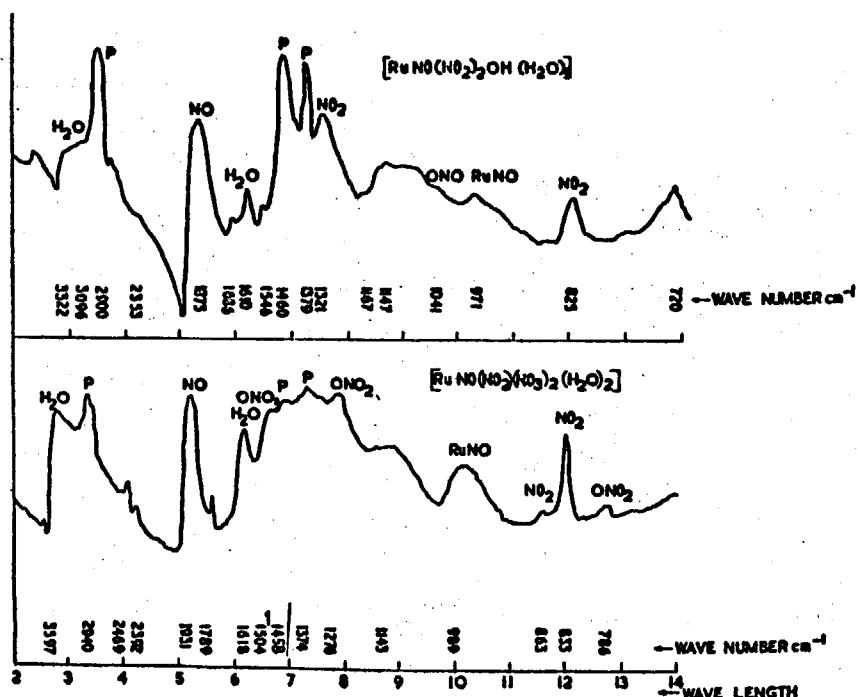


図3 ニトロシルルテニウムのジニトロ、およびニトロニトラト
錯体の赤外スペクトル、Pはパラフィンによる吸収

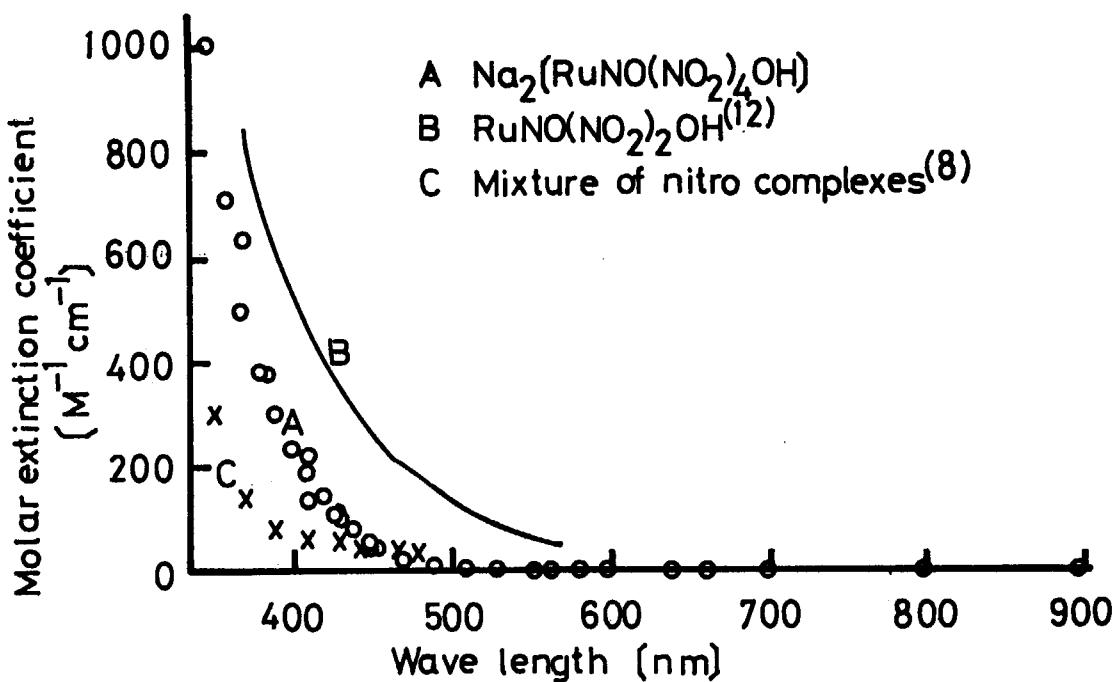
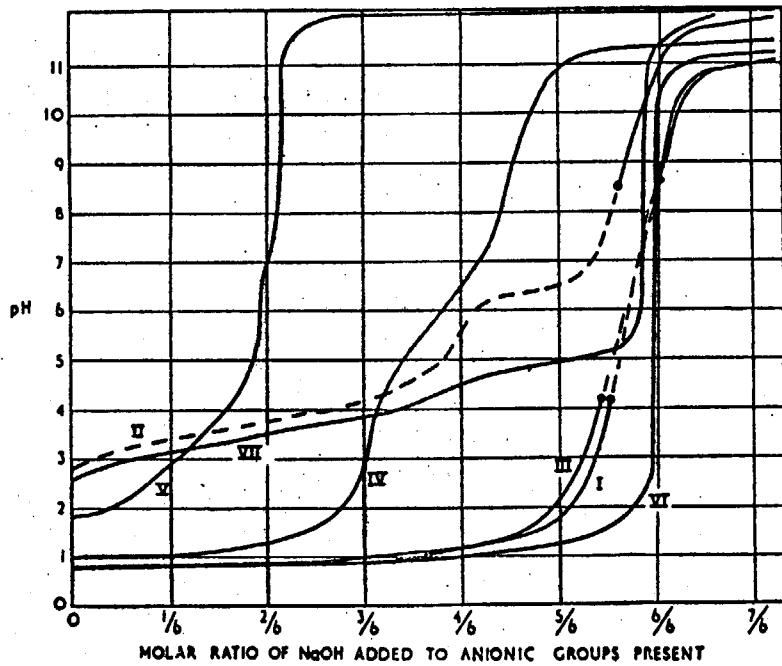


図4 ニトロシルルテニウムニトロ錯体の可視部吸収スペクトル

図5 0.055M溶液のニトロシルルテニウム化合物2ミリモルを
0.5M NaOHで電位差滴定したときの様子

—— 沈殿生成なし

..... 沈殿生成

I 過塩素酸塩 II 弗化物

III 硝酸塩 IV 塩化物

V ニトロ錯体 $\text{H}_2[\text{Ru NO}(\text{NO}_2)_4\text{OH}]$ VI HClO_4 , VII HF (比較のため)

表 3 ジおよびテトラニトロシルルテニカムの赤外吸収

試 料	測定試料	測定器	吸収 [cm^{-1}]		文 献
			NO伸縮振動	その他	
$\text{Na}_2 [\text{R}_u\text{NO}(\text{NO}_2)_4\text{OH}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を 110 °C 乾燥	ポールミルでくだき, ディスクにした。	Hilger H 800 double beam spectrometer in dry box	1907	1420, 1388, 1270, 841, 826, 636, 619	7
$\text{Na}_2 [\text{R}_u\text{NO}(\text{NO}_2)_4\text{OH}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{R}_u\text{NO}(\text{NO}_2)_2\text{OH}(\text{H}_2\text{O})$,	Nujol とまぜて、岩 塩板にはさんだ	Grubb - Parsons double beam spectrometer	1905	-	
$\text{Na}_2 [\text{R}_u\text{NO}(\text{NO}_2)_4\text{OH}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{R}_u\text{NO}(\text{NO}_2)_2\text{OH}(\text{H}_2\text{O})_2$	Nujol またはヘキサ クロロブタジエンと まぜボリスチレン膜 をした岩塩板にはさ んだ。	同 上	1873	997 _s , 1170 _{VW} 965 _m , 1151 _m	12
	粉末をボリエチレン フィルム上にねつた*	Hitachi, type 260 - 50	1902	-	14
$\text{Na}_2 [\text{R}_u\text{NO}(\text{NO}_2)_4\text{OH}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$			1902	-	
$\text{Na}_2 [\text{R}_u\text{NO}(\text{NO}_2)_4\text{OH}]$				-	

* KB, ディスクとし、低濃度で測定すると splitting を起す。水分の影響と思われる。

表4 フロックとかくはん後溶液より除去されるルテニウム

化 合 物	第二鉄-アルミ水酸化物			リン酸第二鉄			硫化第一鉄		
	pH 10			pH 11.5			pH 5.5		
	5分	1時間	4時間	5分	1時間	4時間	5分	1時間	4時間
(R _u OR _u)VIニトラト	100	100	100	97.2	97.0	97.3	98.0	98.0	98.2
R _u NOニトラト錯塩	97.3	97.8	98.2	97.6	98.9	99.6	96.0	99.5	99.5
R _u NOニトロ錯塩	58.5	60.1	61.8	13.9	13.7	13.5	59.2	72.5	76.0

表5 ニトロシルルテニウムニトロ錯体の沪紙クロマトグラフィ

ニトロシル 化 合 物	沪 紙	R _f		文 献
		MIPK	DBC	
テトラニトロ 錯 体	Whatman No. 1 または No. 41 (Type CRL/1)	0	-	12
	TOYO No. 50	0.18	0.15	16
	TOP No. 53	0.8		1
	TOP No. 53, No. 51A	} ~0.9		
	TOYO No. 51A		0	13
	Whatman No. 1			
ジニトロ 錯 体	Whatman No. 1 または No. 41 (Type CRL/1)	1.0	< 0.15	17
	同 上	1.0	-	12
モノニトロ 錯 体	同 上	~0.1	-	12
	Whatman CRL I/1	0	-	18
錯体でない ニトロシル ルテニウム	Whatman No. 41	0	0	2
	同 上	0	0	2

表 6 ルテニウムニトロシル錯体のTBP抽出データ

Assumed Complex	Temp (°C)	[HNO ₃] M	TBP (vol %)	Diluent	[Ru] M	D _{Ru} ^a
dinitrato	20	1	21.0	Nysolin 160/200 ^b	<10 ⁻⁷	0.18
	20	1	30.0	Nysolin 160/200	<10 ⁻⁷	0.22
	20	1	31.2	Nysolin 160/200	<10 ⁻⁷	0.39
	20	1	40.9	Nysolin 160/200	<10 ⁻⁷	0.54
	20	1	50.0	Nysolin 160/200	<10 ⁻⁷	0.63
dinitrato	0	1	30	kerosene	10 ⁻³	12.5
	0	3	30	kerosene	10 ⁻³	0.5
trinitrato	0	1	10	kerosene	~10 ⁻⁴	11.0
	0	3	15	kerosene	~10 ⁻⁴	0.9
	0	3	20	kerosene	~10 ⁻⁴	1.5
	0	4	30	kerosene	~10 ⁻⁴	0.95
	0	3	30	kerosene	~10 ⁻⁴	3.5, 2.6
trinitrato	20	1	10.0	Nysolin	<10 ⁻⁷	2.4
	20	1	21.0	Nysolin	<10 ⁻⁷	19.5
	20	1	30.0	Nysolin	<10 ⁻⁷	39.0
	20	1	31.2	Nysolin	<10 ⁻⁷	45.1
	20	1	40.9	Nysolin	<10 ⁻⁷	88.0
	20	1	50.0	Nysolin	<10 ⁻⁷	150.0
	--	1	20	kerosene	5·10 ⁻²	0.15
	--	2	20	kerosene	5·10 ⁻²	0.09
	25	3	20	kerosene	--	0.3
trinitrato ^c	37	3	30	"Adakene 12" ^d	--	0.42 ^c
	65	3	30	"Adakene 12"	--	0.1 ^c
tetranitrato	0	3.05	30	kerosene	~10 ⁻⁴	8.2, 12
	0	2.95	10	kerosene	10 ⁻⁴	2.1
	25	3.00	20	kerosene	--	0.9
tri & tetra nitrato	--	3	10	n-dodecane	5·10 ⁻⁵	0.131
	--	3	15	n-dodecane	5·10 ⁻⁵	0.422
	--	3	20	n-dodecane	5·10 ⁻⁵	0.548
tri & tetra nitrato	0	4	30	kerosene	8.5·10 ⁻³	1.2
	0	3	30	kerosene	2.5·10 ⁻⁴	4.2
	0	3	20	kerosene	2.5·10 ⁻⁴	1.8
	0	3	15	kerosene	2.5·10 ⁻⁴	1.1
	0	1	10	kerosene	8.5·10 ⁻³	15.0
dinitro	20	0.1	30	kerosene	5·10 ⁻³	2.04
	20	1.0	30	kerosene	5·10 ⁻³	1.70
	20	3.0	30	kerosene	5·10 ⁻³	0.506
dinitro(cis)	20	1.0	30	n-dodecane	5·10 ⁻⁵	0.0155
dinitro(trans)	20	1.0	30	n-dodecane	5·10 ⁻⁵	0.0477
dinitro-mono nitrato	--	3	10	n-dodecane	5·10 ⁻⁵	0.0078
	--	3	15	n-dodecane	5·10 ⁻⁵	0.0141
	--	3	20	n-dodecane	5·10 ⁻⁵	0.0467
1 nitro-2,3-dinitrato	20	1	30	n-dodecane	5·10 ⁻⁵	7.28
mononitro-dinitrato	20	5	30	kerosene	5·10 ⁻³	0.8
1,2 dinitro-3-nitrato	20	1	30	n-dodecane	5·10 ⁻⁵	5.25
1,3 dinitro-2-nitrato	20	1	30	n-dodecane	5·10 ⁻⁵	10.74

^aD_{Ru} = [Ru]_{ORG} / [Ru]_{AQ}.^bNysolin--Mainly paraffinic kerosene.^cIn the presence of 1.5M UO₂(NO₃)₂^dAdakene-straight-chain paraffins.

表 7 ニトロシルルテニウムのニトロ、ニトラト錯体の溶媒抽出

水相	溶媒*	温度	トリニトロ	分配係数
			ジニトラト	モノニトラト
水	30% TBP	20°C		0.14
0.1 M HNO ₃	"	"		2.0
" "	20%	"		0.1
0.25 M "	30%	0°C	380	15.6
0.5 M "	"	"	330	14.6
1.0 M "	"	"	200	12.5
" "	"	20°C		1.7
" "	20%	"		0.03
" "	MIPK	"	11	
2.0 M "	30% TBP	0°C	42	3.0
3.0 M "	"	"	5.0	0.5
" "	"	20°C	3.2	0.5
" "	20%	0°C	2.1	
" "	MIPK	"	10.5	1.3 0.28
" "	"	20°C	6.0	
" "	Butex	"	6.1	0.55
4.0 M "	30% TBP	0°C	1.2	0.08
5.0 M "	"	"	0.3	0.01
6.0 M "	"	"	0.06	
5 M NaNO ₃	30% TBP	20°C		2.0
" "	MIPK	"		1.2
1.0 M HNO ₃ } 4.5 M NaNO ₃ }	30% TBP	"		1.2
3.0 M HNO ₃ } 2.5 M NaNO ₃ }	"	"		0.22
" "	MIPK	"		1.8
3.0 M HNO ₃ } 0.23 M UO ₂ (NO ₃) ₂ }	Butex	"	4.7	
3.0 M HNO ₃ } 1.3 M UO ₂ (NO ₃) ₂ }	"	"	4.3	0.5

* 有機相は使用前水相と平衡に達せしめる。

参考文献

- 1) Akatsu E., Yonezawa C. and Motojima K.: Ann. Nucl. Energy, 6, 399 (1979).
- 2) Story A. H. and Gloyna E. F.: ORO-620 (1963).
- 3) Bailar, Jr., J. C., Emeleus H. J., Nyholm R. and Trotman-Dickenson A. F. (editors): "Comprehensive Inorganic Chemistry", Vol. 3, Pergamon Press, Oxford (1973).
- 4) Wyatt E. I. and Rickard R. R.: NAS-NS-3029 (1961).
- 5) Walsh T. J. and Hausman E. A.: "Treatise on Analytical Chemistry", Part II, Vol. 8, Interscience Publishers, New York, p.379 (1963).
- 6) Siczek A. A. and Steindler M. J.: Atom. Energy Rev., 164, 575 (1978).
- 7) Fletcher J. M., Jenkins I. L., Lever F. M., Martin F. S., Powell A. R. and Todd R.: J. Inorg. Nucl. Chem., 1, 378 (1955).
- 8) Fletcher J. M., Brown P. G. M., Gardner E. R., Hardy C. J., Wain A. G. and Woodhead J. L.: ibid., 12, 154 (1959).
- 9) Scargill D., Lyon C. E., Large N. R. and Fletcher J. M.: ibid., 27, 161 (1965).
- 10) Brown P. G. M., Fletcher J. M., Hardy C. J., Kennedy J., Scargill D., Wain A. G. and Woodhead J. L.: Proc. 2nd Int. Conf. Peaceful Uses of Atom. Energy, Geneva, P/31, Vol. 17, United Nations, Geneva, p. 118 (1958).
- 11) Gardner E. R. and Brown P. G. M.: AERE-R 3551 (1960).
- 12) Brown P. G. M.: J. Inorg. Nucl. Chem., 13, 73 (1960).
- 13) Akatsu E.: To be published.
- 14) Martin F. S., Fletcher J. M., Brown P. G. M. and Gatehouse B. M.: J. Chem. Soc., 76 (1959).
- 15) Scargill D. and Fletcher J. M.: Proc. Chem. Soc., 251 (1961).
- 16) Matsumura T. and Ishiyama T.: Ann. Rep. Radiat. Center, Osaka, 11, 44 (1970).
- 17) Wain A. G., Brown P. G. M. and Fletcher J. M.: J. Inorg. Nucl. Chem., 12, 346 (1960).

- 18) Scargill D. and Lyon C. E.: AERE-R 4292 (1963).
- 19) Duval C: "Inorganic Thermogravimetric Analysis", Elsevier Publishing Co., Amsterdam, p. 200 (1963).
- 20) Fletcher J. M.: J. Inorg. Nucl. Chem., 8, 277 (1958).
- 21) 木村健二郎監修：“原子力研究の進歩（材料、化学編）,” 南江堂、東京 p. 211 (1960).
- 22) Zvyagintsev O. E., Nikolsky V. D., Starostin S. M. Kurbanov A. and Shmidt V. S.: Proc. 2nd Int. Conf. Peaceful Uses of Atom. Energy, Geneva, P/2143, Vol. 17, United Nations, Geneva, p. 130 (1958).
- 23) Kraak W.: KR-126 ,p.87 (1967).
- 24) Rudstam G.,: Acta Chem. Scand., 13, 1481 (1959).
- 25) The Committee on Analytical Chemistry of Nuclear Fuels and Reactor Materials, JAERI-4053, p. 43 (1971).
- 26) Horwitz W., Senzel A. Reynolds H. and Park D. L.(editors): "Official Method of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists",12th edition, The Assoc. of Official Analytical Chemists, Washington, D. C., p. 17 (1975).
- 27) Wain A. G., Brown P. G. M. and Fletcher J. M.: Chem. Ind., 18 (1957).
- 28) 渡利一夫, 岩島清, 化学の領域, 28,298 (1974).
- 29) Imai K., Watari K. and Izawa M.: J. Radiat. Res., 14, 369 (1973).
- 30) Scargill D.: AERE-R 4583 (1964).