

JAERI-Review
2003-030



JP0350580



溶液系からのウラン及びネプツニウム化合物合成法

2003年11月

佐伯 正克

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

本レポートは、日本原子力研究所が不定期に公刊している研究報告書です。
入手の間合わせは、日本原子力研究所研究情報部研究情報課（〒319-1195 茨城県那珂郡東海村）あて、お申し越しください。なお、このほかに財団法人原子力弘済会資料センター（〒319-1195 茨城県那珂郡東海村日本原子力研究所内）で複写による実費頒布をおこなっております。

This report is issued irregularly.
Inquiries about availability of the reports should be addressed to Research Information Division, Department of Intellectual Resources, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 〒319-1195, Japan.

©Japan Atomic Energy Research Institute, 2003

編集兼発行 日本原子力研究所

溶液系からのウラン及びネプツニウム化合物合成法

日本原子力研究所東海研究所物質科学研究部

佐伯 正克*

(2003年9月11日受理)

本総説は、溶液系から合成可能なウラン及びネプツニウムの化合物を中心に、その合成法と性質についてまとめたものである。

ウランに関しては、3価の化合物3種類、4価の化合物4種類、6価の化合物23種類についてやや詳しく述べた。ネプツニウムに関しては、5価及び6価の貯蔵液の調製法について、また、3価の化合物を4節(6種類)、4価の化合物を8節(19種類)、5価の化合物を28節(29種類)、6価の化合物を10節(14種類)及び7価の化合物を5節(9種類)に分類しやや詳しく述べた。

さらに、詳しく記述できなかった化合物については、第5章に化合物名を列挙し、参考文献を示した。ここで用いた資料は、ウラン及びネプツニウム化合物の物性を、主な研究手段としてメスバウア分光法を用いて調べる研究活動過程で集積したものである。そこで、最後にアクチノイドのメスバウア分光法に関する総説類を列挙した。

Synthetic Methods of Uranium and Neptunium Compounds from Solutions

Masakatsu SAEKI*

Department of Materials Science
Tokai Research Establishment
Japan Atomic Energy Research Institute
Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken

(Received September 11 , 2003)

In this review, synthetic methods of uranium and neptunium compounds mainly from solutions and their natures are summarized.

For uranium, 3 compounds of trivalent, 4 compounds of tetravalent and 23 compounds of hexavalent are described in slight details. For neptunium, synthetic methods of stock solutions for pentavalent and hexavalent neptunium, 4 items (6 compounds) of trivalent, 8 items (19 compounds) of tetravalent, 28 items (29 compounds) of pentavalent, 10 items (14 compounds) of hexavalent and 5 items (9 compounds) of heptavalent are described in slight details.

Furthermore, on compounds which can not be described in details, the names are listed with literatures. The materials used here have been collected during the research activities on Mössbauer spectroscopic studies of uranium and neptunium compounds, then, the reviews on Mössbauer spectroscopic studies of actinoid compounds are also listed.

Keywords : Synthetic Methods, Uranium Compounds, Neptunium Compounds, Natures of Compounds, Trivalent, Tetravalent, Pentavalent, Hexavalent, Heptavalent, Mössbauer Spectroscopy

* Scientific Consultant

目次

1. はじめに	1
2. アクチノイド元素の化合物合成に対する一般的注意	1
3. ウラン化合物	2
4. ネプツニウム化合物	11
5. 関連化合物及びメスバウア分光研究に関する総説	34
6. おわりに	37
参考文献	38
索引	47

Content

1. Introduction	1
2. General Attention on Synthetic Methods of Actinide Compounds	1
3. Uranium Compounds	2
4. Neptunium Compounds	11
5. Related Compounds and Reviews on Mössbauer Spectroscopic Studies of Actinoids	34
6. Closing	37
References	38
Index	47

This is a blank page.

1. はじめに

ウランもネプツニウムもアクチノイドの仲間である。

アクチノイド元素とは 5f 電子の逐次充填により形成される一連の元素群 ($^{89}\text{Ac}\sim^{103}\text{Lr}$) である。ただし、アクチニウム (Ac) は 5f 電子を持たない。(この元素群には“アクチニド”と“アクチノイド”の2つの呼称があり、両者が混用されている。アクチニドは「Ac に従うもの」アクチノイドは「Ac に類似したもの」という意味である。当初、アクチニドの用語の定義には Ac が含まれていなかった。しかし、しばしば Ac を含む用語として誤用されるようになり、混乱が生じた。そこで、1970 年 IUPAC は Ac を含む場合にはアクチノイドという呼称を使用するよう勧告した。しかし、アクチノイド研究の権威者である G. T. Seaborg や N. N. Krot 等は、「本来 5f 電子を持たない Ac に似ているというのは本質的誤りである」と主張し、“アクチノイド”という呼称は世界的には普及しなかった。その結果として、Ac を含めるか否かを問わず、両用語の混用が続いた。このため、1990 年 IUPAC は Ac を含めどちらの呼称を用いても良いことに改めた。日本原子力研究所では、1970 年の IUPAC 勧告に従って一貫してアクチノイドの呼称を採用しているの、ここではアクチノイドを採用する。なお、最近“アクチナイド”と日本語表現する研究者が多くなったように感ずるが、これは英語表現を持ち込んだものであり、日本語の学術用語ではない。)

アクチノイドの化合物合成に関する日本語の書物は少ない。日本化学会編の“新実験化学講座 8”には多くのウランやトリウム化合物合成法に関する記述があるが、刊行されてからかなりの時間が経過し、存在が否定された化合物も含まれている。その後、日本化学会は同講座の改訂を重ねているが、アクチノイド元素化合物に関しては、紙面の関係上記述量が制限されている。

ここでは、少量であれば核燃料物質としての規制を受けずに使用可能なウランと、グローブボックス中で実験可能なネプツニウムについて、溶液系から合成可能な化合物に限定して、化合物の「製法」と、主に構造に関する情報を「性質」としてまとめた。

2. アクチノイド元素の化合物合成に対する一般的注意

アクチノイド元素は全ての核種が放射性であり、これらの取り扱いには放射性物質を取り扱うための一般的注意が必要である。天然に存在するウランまでのアクチノイド元素中でマクロ量を扱うことが可能な元素は、ウランとトリウムに限られる。この2つの元素は比較的比放射能が低いので、放射性物質を取り扱うことの可能な化学実験室であれば、化合物を合成することが可能である。しかし、いずれも核燃料物質として法律で厳しく取り扱いが規制されているので、核燃料物質の使用許可を得ていない施設では、天然組成のウラン及びトリウムを、核燃料物質としての規制を受けない範囲の量、保有あるいは使用するに止めなければならない。

ネプツニウム以上のいわゆる超ウラン元素は、半減期の比較的長いほとんど全ての核種が α 線放射体であり、比放射能がウランに比べ桁違いに高い。このため、特別の実験装置を備えた施設内で扱わなければならない。ネプツニウムやプルトニウムの場合には、その比放射能が比較的低いので、グローブボックス内での使用が可能であるが、アメリシウム以上の重元素をマクロ量使用する場合には、鉄セルのような γ 線の遮蔽にも配慮した、より厳重な放射線遮蔽を有する設備が必要になる。更に、プルトニウムは極少量でも核燃料物質として法

律で厳しく取り扱いが規制されているので、その点にも注意を払う必要がある。

3. ウラン化合物

3. 1 3価のウラン化合物

ウランの3価は非常に酸化されやすく、ほとんどの化合物が不安定である。U³⁺は水により酸化されU⁴⁺となってしまう、亜鉛アマルガムによる還元でも水中ではU³⁺を存在比で70%以上に保つのは困難である。U³⁺は水銀あるいはカドミウム陰極を用い、電気的に還元して得る方法が一般的である。それでも幾つかの化合物について溶液系あるいは水溶液系からの合成が試みられている。

3. 1. 1 U(OOCH)₃ ギ酸ウラン(III)

【製法】 1から3gのUCl₄を100mlの無水ギ酸溶液に加え、大過剰の亜鉛アマルガム(2.4% w/w)と共に30から60分間激しく振とうする。酸素フリーの状態であれば、3価へ完全に還元され、溶液の色はウランの濃度に依存して、緑がかった茶色から赤に変化する。その結果、暗い黄緑色(olive-green)の細かいU(OOCH)₃の沈殿が得られる。アマルガムを除去後、沈殿を分離し、無水ギ酸で洗浄する。乾燥窒素を流し、水とギ酸を除去する⁴⁾。

【性質】 U(OOCH)₃はギ酸及び他の有機溶媒に不溶である。水には徐々に溶解、ウラン4価イオン(U⁴⁺)に酸化される。完全に乾燥させた状態では酸化に対しても非常に安定である。結晶系は三方晶系に属し、空間群はR3mである。観測された有効磁気モーメントは5f電子3個の理論値とほぼ一致している⁴⁾。

3. 1. 2 U₂(SO₄)₃·9H₂O 硫酸ウラン(III)・9水和物

【製法】 この化合物は始め8水塩と報告された⁵⁾が、後に9水塩に訂正された⁶⁾。窒素雰囲気中で合成する。まず、硫酸ウラニル(UO₂SO₄·3.5H₂O)25gを1M硫酸200mlに溶解する。水銀陰極を用い還元すると、水溶液の色はまず青みがかった緑色に変色する。次いで4価ウランが完全に還元されると、暗緑色に変化する。この時、電解セルを通して白色光を当てるとワインレッドに見える。冷却した60mlの3価ウラン溶液を、200mlの無水エタノールに注ぐと直ちに黄緑色(olive-green)の結晶が生ずる。沈殿を濾過し、無水エタノール100mlで洗浄し、減圧下で1時間半乾燥後、真空封入して保存する⁵⁾。

【性質】 乾燥状態では驚くほど空気による酸化に対して安定である。2週間後でも、顕著な量のウラン4価は認められない。水に溶解すると赤緑色の溶液になり、空気中でも窒素中でも直ちに4価に酸化される。希塩酸及び希硫酸に水素を発生しながら容易に溶解し、特徴的な暗赤緑色の溶液になるが、窒素雰囲気中では室温でゆっくりと酸化され、0℃ではより安定である。しかし、空気中での酸化は非常に早い⁵⁾。

結晶構造はLa₂(SO₄)₃·9H₂Oと同じであり、空間群はP6/mである⁶⁾。ランタン化合物と同様、ウランに2サイト有り、一部は酸素9配位であり他は酸素12配位である⁶⁾。

3. 1. 3 (NH₄)₂U(SO₄)₂·4H₂O アンモニウム・ウラン(III)硫酸複塩・4水和物

【製法】 3.1.2に記述した電解還元で得たウラン3価の希硫酸溶液に、(NH₄)₂SO₄を振とうしながら加える。数分後に赤緑色の溶液から分離してくる黄緑色(olive-green)の結晶を、少量のエタノールを加えて0℃まで冷却して完全に沈殿させる⁵⁾。

【性質】 結晶系は単斜晶系、空間群はP2₁/cであり、a = 0.67065(2)、b = 1.90328(6)、

$c = 0.88305(3)$ nm、 $Z = 4$ 、 $d_{\text{calc.}} = 3.07$ g/cm³である⁶⁾。ウラン原子は酸素原子9個と配位しており、内6個は硫酸イオンから、残り3個は水分子からの酸素である。ウランと酸素の距離は硫酸イオンの場合が0.237 - 0.260 nmであり、水分子の場合が0.247 - 0.256 nmである⁶⁾。

3. 2 4価のウラン化合物

3. 2. 1 U(HCOO)₄ ギ酸ウラン(IV)

【製法】 アルゴン気流中でギ酸にUCl₄を加え加熱し、生じた薄い緑色の沈殿を濾別し、ギ酸、無水アルコール及び四塩化炭素で洗浄する。その後、室温・減圧下で3時間乾燥する^{4,7)}。

【性質】 結晶系は単斜晶系、空間群はC2/cであり、 $a = 1.131$ 、 $b = 0.6576$ 、 $c = 1.189$ nm、 $Z = 4$ 、 $d_{\text{calc.}} = 3.451$ g/cm³である⁸⁾。有効磁気モーメントは、2.98 B.M.であり、ウラン(IV)のほぼ通常の立方晶環境の(Rn)5f²電子構造に対応している⁴⁾。

3. 2. 2 U(CH₃CO₂)₄ 酢酸ウラン(IV)

【製法1】 アルゴン気流中で氷酢酸にUCl₄を加え沸騰するまで加熱し、数分間反応させる。淡緑色の沈殿がゆっくり生成してくる。不活性雰囲気中で濾過し、真空下で乾燥する⁹⁾。(同様の方法で、プロピオン酸塩、イソブチル酸塩、ヘプタン酸塩及びトリフルオロ酢酸塩を合成することが出来る⁹⁾。)

【製法2】 別の合成法として、酢酸ウラニル(VI)を還元する方法がある。50 mlの氷酢酸に5 gの酢酸ウラニル(VI)及び2 gの金属カドミウム粉末を加え、還流しながら90分間加熱する。淡緑色の沈殿をデカンテーションで過剰な金属カドミウム粉末から分離する。不活性雰囲気中で濾過し、真空下で乾燥する¹⁰⁾。

【性質】 結晶系は単斜晶系、空間群はC2/cであり、 $a = 1.7645(6)$ 、 $b = 0.8192(3)$ 、 $c = 0.8267(3)$ nm、 $Z = 4$ 、 $d_{\text{calc.}} = 2.733$ g/cm³である¹¹⁾。ウラン周りの酸素は8個で、ウランを酢酸が架橋した繊維状の構造をしている。繊維状の構造が溶媒に対する溶解度を下げていると考えられている¹²⁾。

3. 2. 3 U(C₂O₄)₂ · 6H₂O シュウ酸ウラン(IV) · 6水和物

【製法】 4価ウランの希塩酸溶液を加熱し、シュウ酸の飽和溶液を加えると結晶が得られる¹³⁾。また、3.2.1に記した製法で得たギ酸ウラン(VI)の水溶液に、25%過剰のシュウ酸を加えることによっても、暗緑色の結晶を得ることが出来る¹⁴⁾。

【性質】 結晶系は三斜晶系であり、 $a = 0.6388(3)$ 、 $b = 0.6388(3)$ 、 $c = 0.7881(4)$ nm、 $d_{\text{obs.}} = 2.58$ g/cm³である¹⁴⁾。水への溶解度は低いが、トリオクチールアミンのベンゼン溶液には容易に溶解する¹³⁾。

3. 2. 4 U(CCl₃CO₂)₄ · 2[OP(C₆H₅)₃] etc. トリクロロ酢酸ウラン(IV) · トリフェニールフォスフィンオキシド 等

【製法】 ウランのハロゲン化酢酸はジクロロメタンに溶けないが、トリフェニールフォスフィンオキシド (tppo) 等の存在下では溶解する。3 mlのジクロロメタンに過剰のtppoを加えた溶液を、0.5 gのトリクロロ酢酸ウラン(IV)を10 mlのジクロロメタンに懸濁させた溶液に加える。容易には溶解しないが、一昼夜攪拌することにより完全に溶解させる。

n-ペンタンを溶液が不透明 (cloudy) になるまで加える。オイル状の沈殿が生じた場合には、時々攪拌して上澄み液と混合しながら2から3日間放置する。沈殿を分離し、n-ペンタンで洗浄し、6から12時間真空 (10^{-2} Torr) 乾燥する¹⁵⁾。なお、この論文には、一般式 $M(O_2CR)_4 \cdot nL$ (ここで、 $M = Th, U$; $R = CF_3, CCl_3, CHCl_2$; $L = Me_2SO, PMe_3O, PPh_3O$, $n = 1-4$) の多くの化合物 (トリウム、ウラン共に11化合物ずつ) について系統性が論じられている¹⁵⁾。

【性質】 $U(CCl_3CO_2)_4 \cdot 2[OP(C_6H_5)_3]$ の赤外線スペクトルには、1770、1622、及び1610 ($\nu_{asym}(OCO)$)、1390 及び1295 ($\nu_{sym}(OCO)$)、728 及び685 cm^{-1} ($\delta(OCO)$) にそれぞれ後に示した振動に対応する強い吸収が現れる¹⁵⁾。

3.3 6価のウラン化合物

3.3.1 $[UO_2\{OP(C_6H_5)_3\}_2(NO_3)_2]$ ジオキソジニトラトビス(トリフェニールフォスフィンオキサイド)ウラン(VI)

【製法】 0.86 mmol の硝酸ウラン(VI)6水塩 ($UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) を10 ml のメチルアルコールに溶解した溶液を準備する。別に、2 mmol のトリフェニールフォスフィンオキサイドを10 ml のメチルアルコールに溶解した溶液を用意し、両溶液を混ぜ合わせ、24時間静置し自然濃縮すると結晶が得られる¹⁶⁾。

【性質】 結晶系は単斜晶系、空間群は $P2_1/c$ であり、 $a = 1.1043(1)$ 、 $b = 1.8880(3)$ 、 $c = 1.0870(2)$ nm、 $Z = 2$ 、 $d_{calc.} = 1.77$ g/cm^3 である。ウラン周りの酸素配位数は8である¹⁶⁾。ネプツニウム(VI)の同型錯体も合成されているが、アクチニル基の酸素との距離はウラン錯体の方が0.0025 nm 長い¹⁶⁾。

3.3.2 $[UO_2\{OP(C_6H_5)_3\}_4](ClO_4)_2$ ジオキソテトラキス(トリフェニールフォスフィンオキサイド)ウラン(VI)・過塩素酸塩

【製法】 $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ を過塩素酸に溶解し、注意深く蒸発させ、過塩素酸ウラン(VI)に変換する。変換した塩をメチルアルコールに溶解し、約0.2 M 溶液を得る。トリフェニールフォスフィンオキサイドをメチルアルコールに溶解し、約0.5 M 溶液を作成し、ウランの5倍量に相当する量をウラン溶液に加える。数日間静置すると淡黄色の針状結晶が得られる¹⁷⁾。 NpO_2ClO_4 を用いて同様に処理すると、ネプツニウム(V) (6価の錯体は得られていない) の錯体 (この化合物は、4.4.23 で詳述する。) が得られる¹⁸⁾。

【性質】 結晶系は単斜晶系、空間群は $P2_1/c$ であり、 $a = 0.9795(3)$ 、 $b = 2.5246(6)$ 、 $c = 1.4086(4)$ nm、 $Z = 2$ 、 $d_{calc.} = 1.534$ g/cm^3 である。ウラン周りの酸素配位数は6である¹⁷⁾。ネプツニウム(V)の錯体は三斜晶系であるが、ネプツニウム周りの酸素配位数はやはり6である¹⁸⁾。

3.3.3 $[UO_2(C_6H_7O_2)_2(C_6H_5N)]$ ジオキソビス(ペンタン-2, 4-ジオナト)ピリジンウラン(VI)

【製法】 $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (0.50 g, 1.0 mmol) をメチルアルコール10 ml に溶解した溶液を準備する。この溶液に、アセチルアセトン(ペンタン-2, 4-ジオン) (0.30 g, 3.0 mmol) とピリジン(3.0 mmol) をメチルアルコール5 ml に溶解した溶液を静かに注ぐ。室温で静置し、溶媒を自然に濃縮することにより、橙赤色の結晶が得られる¹⁹⁾。

【性質】 斜方晶系に属し、空間群は $Fdd2$ であり、 $a = 2.9702(4)$ 、 $b = 1.1433(2)$ 、 $c =$

1.0593(2) nm、 $Z = 8$ 、 $d_{\text{calc.}} = 2.02 \text{ g/cm}^3$ である²⁰⁾。赤道面の U-N の結合距離(0.247 nm)は平均 U-O 結合距離(0.239 nm)より長い²⁰⁾。

3. 3. 4 $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)]$ (2,2'-ビピリジル)ジニトラトジオキソウラン(VI)

【製法】 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.50 g, 1.0 mmol)をアセトニトリル 7 ml に溶解した溶液に、2,2'-ビピリジン(0.16 g, 1.0 mmol)をアセトニトリル 7 ml に溶解した溶液を静かに加える。数時間静置すると黄白色の針状結晶を生ずる²¹⁾。同様の方法で、ネプツニウム(VI)の同型化合物を合成することが出来る²²⁾。

【性質】単斜晶系に属し、空間群は $C2/c$ であり、 $a = 1.3370(2)$ 、 $b = 0.9977(3)$ 、 $c = 1.0538(2)$ nm、 $Z = 4$ 、 $d_{\text{calc.}} = 2.64 \text{ g/cm}^3$ である。ウラニル基の U-O 結合距離は 0.1763 nm であり、硝酸イオンの酸素との平均距離は 0.2488 nm、ビピリジンの N との距離は 0.2578 nm である²²⁾。ネプツニウム(VI)化合物も同じ構造であり、格子定数等の差はアクチニド収縮とほぼ同じである²²⁾。

3. 3. 5 $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)]$ ジニトラトジオキソ(1,10-フェナントロリン)ウラン(VI)

【製法】 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.25 g, 0.5 mmol)をアセトニトリル 10 ml に溶解した溶液に、1,10-フェナントロリン-水和物 (0.10 g, 0.5 mmol)をアセトニトリル 10 ml に溶解した溶液を静かに加える。一晩静置すると、黄白色の針状結晶が得られる²³⁾。

【性質】三方晶系に属し、空間群は $P3_121$ であり、 $a = 1.1303(2)$ 、 $c = 1.0336(4)$ nm、 $Z = 3$ 、 $d_{\text{calc.}} = 2.48 \text{ g/cm}^3$ である。歪んだ 6 方両錐型であり、ウラニル基の U-O 結合距離は 0.1735 nm である。硝酸イオンの酸素との平均距離は 0.2496 nm、フェナントロリンの N との平均距離は 0.2556 nm である。充填はフェナントロリン面の相互作用に支配されている²³⁾。

3. 3. 6 $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{CH}_4\text{N}_2\text{O})_2]$ af-ジニトラト-bd-ジオキソ-ce-ビス(ウレア)ウラン(VI)

【製法】 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ のエチルアルコール溶液に、固体の尿素を、ウランと尿素の当量比が 1 : 2 になるように加える。数日間静置すると、黄色の単結晶が得られる²⁴⁾。

【性質】単斜晶系に属し、空間群は $P2_1/c$ であり、 $a = 1.4109(3)$ 、 $b = 0.7727(3)$ 、 $c = 1.1210(3)$ nm、 $Z = 4$ 、 $d_{\text{calc.}} = 2.83 \text{ g/cm}^3$ である。六方両錐型であり、ウラニル基の U-O 結合距離は 0.1754 nm であり、尿素の O との平均距離は 0.2345 nm、硝酸イオンの O との平均距離は 0.2530 nm である²⁴⁾。

3. 3. 7 $[\text{UO}_2(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})]$ アクオジオキソビス(ペンタン-2,4-ジオナト)ウラン(VI)

【製法】暖めた 2.5 mmol 硝酸ウラニルと 2.5 mmol ペンタン-2,4-ジオン(アセチルアセトン)の混合水溶液 10 ml に、暖めた 1.0 mol 水酸化ナトリウム溶液 5 ml を加える。溶液を冷却するとプリズム状の結晶が得られる²⁵⁾。

【性質】単斜晶系に属し、空間群は $P2_1/c$ であり、 $a = 1.2895(3)$ 、 $b = 0.7042(2)$ 、 $c = 1.6633(3)$ nm、 $Z = 4$ 、 $d_{\text{calc.}} = 2.27 \text{ g/cm}^3$ である。ウラン周りの酸素配位は 5 方両錐型である。ウラニルイオンの酸素までの距離は 0.1752 と 0.1733 nm であり、 $\text{O}=\text{U}=\text{O}$ の角度はほぼ直線 (179.0 (3) 度) である。ペンタン-2, 4-ジオンの酸素までの距離は、0.2385 と 0.2338 nm である²⁵⁾。

3. 3. 8 $[\text{UO}_2(\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})]$ ジオキソビス(1,3-ジフェニール-1,3-プロパンジオナト)ピリジンウラン(VI)

【製法】 0.56 g (1.42 mmol)の硝酸ウラニルのメチルアルコール溶液に、2倍量の 1,3-ジフェニール-1,3-プロパンジオンを含むメチルアルコール溶液 0.25g (2.8 mmol)を加える。この混合溶液にピリジン (0.2 ml, 2.4 mmol) を滴下すると、溶液は懸濁し静置すると結晶を生ずる²⁶⁾。

【性質】 単斜晶系に属し、空間群は $P2_1/n$ であり、 $a = 1.0158(2)$ 、 $b = 2.1937(8)$ 、 $c = 1.3888(4)$ nm、 $Z = 4$ 、 $d_{\text{calc.}} = 1.76 \text{ g/cm}^3$ である。ウラン周りの酸素配位は5方両錐型である。ウラニルイオンの酸素までの距離は0.1751と0.1747 nm であり、 $\text{O}=\text{U}=\text{O}$ の角度はほぼ直線 (177.9 (2) 度) である。リガンドの酸素までの距離は最短が0.2299、最長が0.2367 nm であり、ピリジンの窒素までの距離は0.2569 nm である²⁶⁾。

3. 3. 9 $[\text{UClO}_2(\text{C}_2\text{Cl}_3\text{O}_2)(\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{OP})_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2]$ クロロジオキソ(トリクロロアセタト)ビス(トリフェニールフォスフィンオキサイド)ウラン(VI)・ジクロロメタン

【製法】 3.2.4 で述べた化合物 $\text{U}(\text{CCl}_3\text{CO}_2)_4 \cdot 2[\text{OP}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$ の 0.28 g (0.10 mmol) を、テトラヒドロフランとジクロロメタンの 1 : 1 混合溶液 20 ml に溶解し、*n*-ペンタンを溶液が僅かに濁り始めるまで滴下する。その状態の溶液を空气中で3日間静置し、生ずる黄緑色の針状結晶を濾過し、ジクロロメタンと *n*-ペンタンで洗浄後、減圧乾燥する²⁷⁾。

【性質】 単斜晶系に属し、空間群は $P2_1/n$ であり、 $a = 1.0029(2)$ 、 $b = 1.8924(4)$ 、 $c = 2.2454(5)$ nm、 $Z = 4$ 、 $d_{\text{calc.}} = 1.74 \text{ g/cm}^3$ である。ウラニル基の平均 U-O 結合距離は0.171 nm、トリクロロアセトンの酸素とウランの距離は各 0.251、0.254 nm、フォスフィンオキサイドの酸素とウランの距離は各 0.230、0.231 nm、塩素と酸素の距離は0.22675 nm である²⁷⁾。

3. 3. 10 $\text{NaUO}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_3$ 酢酸ナトリウム・ウラニル(VI)

【製法】 硝酸ウラニル(VI)と3倍の濃度の酢酸ナトリウムの混合水溶液をゆっくり蒸発させることにより、単結晶が得られる²⁸⁾。

【性質】 立方晶系に属し、空間群は $P2_1/3$ であり、 $a = 1.0688(2)$ nm、 $Z = 4$ である。ウラニル基は直線で U-O 結合距離は0.171(4) nm、赤道面には6個の酸素が配位し、酢酸イオンの酸素とウランの距離は平均 0.249(2) nm であり、ナトリウムも酢酸イオンの6個の酸素と結合しておりその平均距離は0.237(4) nm である²⁸⁾。

3. 3. 11 $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2)]$ (2,2'-ビピリジン $\text{N,N}'$ -ジオキサイド) ジニトラトジオキソウラン(VI)

【製法】 8.5 mmol の 2,2'-ビピリジン $\text{N,N}'$ -ジオキサイドメタノール (bpyO_2) 溶液 400 ml を暖め、4.2 mmol の硝酸ウラニル(VI) 6 水塩を固体で加える。混合液を数時間放置すると、目的物の微結晶が得られる。単結晶解析用の結晶は、微結晶を氷酢酸に溶解しゆっくり蒸発させることにより得ることができる²⁹⁾。

【性質】 単斜晶系に属し、空間群は $P2_1/c$ であり、 $a = 0.9231(5)$ 、 $b = 1.0556(7)$ 、 $c = 1.5839(5)$ nm、 $Z = 4$ 、 $d_{\text{calc.}} = 2.52 \text{ g/cm}^3$ である。ウラニル基の平均 U-O 結合距離は0.176(2) nm である。赤道面の酸素配位数は5個であると報告されていたが、8配位化合物(赤道面は6配位)である。 bpyO_2 の2つの酸素とウランの距離は平均 0.238(1) nm、2つ

の硝酸イオンの4つ酸素とウランの距離は平均 0.251(1) nm である²⁹⁾。

3. 3. 1 2 $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (2,2'-ピピリジン N,N'-ジオキサイド)ジニトратジオキソウラン(VI)・4水和物

【製法】 4.2 mmol の硝酸ウラニル(VI) 6 水塩の 40 ml 冷メタノール液を、400 ml (8.5 mmol) の暖かい bpyO₂ 溶液に加えると透明な黄色の溶液となり、ゆっくり蒸発させると、 $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ が得られる²⁹⁾。

【性質】 この化合物ははじめ 7 配位化合物であると報告された³⁰⁾が、構造は明らかになっていない²⁹⁾。しかし、 $[\text{UO}_2(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2)_2(\text{NO}_3)]^-$ イオンを含んでおり、このイオン中のウラン周りには酸素が 6 配位している。また、はじめに報告された³⁰⁾ように、硝酸イオンの配位様式には 2 種類あることが明らかである²⁹⁾。

3. 3. 1 3 $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$ ジニトратジオキソピス(ピリジン)ウラン(VI)

【製法】 硝酸ウラニル(VI) 6 水塩の水溶液当量のピリジンを添加すると、水が配位した化合物、 $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})]$ 、が沈殿する。この沈殿を濾過し、エーテルで洗浄後、エチルアルコールとエーテルの混合溶液に溶かし再結晶する。生成物をピリジンに溶解し、等量のエーテルを加えた後冷却すると、輝きのある黄色の目的物が得られる³¹⁾。

【性質】 単斜晶系に属し、空間群は $P2_1/a$ であり、 $a = 1.6456(3)$ 、 $b = 0.7861(3)$ 、 $c = 0.5719(1)$ nm、 $Z = 2$ 、 $d_{\text{calc.}} = 2.49$ g/cm³ である。六方両錐型であり、ウラニル基の平均 U-O 結合距離は 0.1751(15) nm である。2つの硝酸イオンの4つ酸素とウランの距離は平均 0.2487(14) nm、2つのピリジンの窒素とウランの平均距離は 0.2543 nm である³²⁾。この化合物は炭素数の少ないアルコール、ケトン、アミン類に溶解するが、エチルアセトンには僅かしか溶解せず、ベンゼン、エーテル、クロロホルム及び水には溶解しない³¹⁾。

3. 3. 1 4 $[\text{H}_3\text{O}][\text{UO}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{OHCO}_2)_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ オキソニウム・ジオキソトリス(サリチラト)ウラン(VI)塩・5水和物

【製法】 酢酸ウラニル(VI)と2当量のサリチル酸の温水溶液から赤色の目的物が得られる³³⁾。単結晶解析用には、酢酸ウラン溶液を過剰量のサリチル酸ナトリウムを含む温水溶液に加えて生ずる赤褐色の無定形状沈殿を濾別し、エチルアルコールに再溶解し、ゆっくり蒸発させると、黄(オレンジ)褐色と赤色の六方柱状結晶が得られ、このうち赤色のものが目的物であった³³⁾。

【性質】 六方晶系に属し、空間群は $P6_2/c$ であり、 $a = 1.6802(3)$ 、 $c = 0.6903(3)$ nm、 $Z = 2$ 、 $d_{\text{calc.}} = 1.56$ g/cm³ である。ウラニル基の平均 U-O 結合距離は 0.1777(16) nm である。 $[\text{UO}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{OHCO}_2)_3]^-$ 陰イオン中のウラン赤道面に3個のサリチル酸の各2個の酸素が計6個配位しており、ウランと酸素の距離は平均 0.246(2) nm である³³⁾。この化合物は非常にソフトであり(比重から予想される)、簡単に変形する。また、放置すると水和水数が増え、深い赤色の化合物に変わる³³⁾。

3. 3. 1 5 $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 酢酸ウラニル(VI)・2水和物

【製法】 この化合物の合成法は古くから確立されている。6価のウラン塩を氷酢酸に溶解し、水を加えて希酢酸溶液にしてから、加熱濃縮後放冷すると得られる³⁴⁾。

【性質】 斜方晶系に属し、空間群は $Pnam$ であり、 $a = 0.9622(7)$ 、 $b = 1.4833(9)$ 、 c

=0.6808(5) nm、 $Z=4$ 、 $d_{\text{calc.}} = 2.899 \text{ g/cm}^3$ である。ウラニル基の平均 U-O 結合距離は 0.175 nm である³⁵⁾。ウラン赤道面に 3 個の酢酸イオンと 1 つの水分子が配位した 5 方両錐型である。酢酸イオンの 1 つは 2 座配位子として (U-O = 0.245 nm)、他の 2 つ (U-O = 0.237 nm) 及び水分子 (U-O = 0.234 nm) は 1 座配位子として配位している。残りの結晶水が水素結合で 3 分子を繋いでいる³⁵⁾。

3. 3. 16 $[\text{UO}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ ジアクオジオキソピス(ピリジン-3-カルボキシラト)ウラン(VI)

【製法】 硝酸ウラニル(VI)水溶液と 2 当量のニコチン酸 (ピリジン-3-カルボン酸) 水溶液を混合し、ゆっくり濃縮することにより得られる³⁶⁾。

【性質】 三斜晶系に属し、空間群は $P1$ であり、 $a = 0.5645(4)$ 、 $b = 0.7286(5)$ 、 $c = 0.9784(7)$ nm、 $Z=1$ 、 $d_{\text{calc.}} = 2.554 \text{ g/cm}^3$ である。ウラニル基の平均 U-O 結合距離は 0.1782(4) nm である³⁶⁾。赤道面に 2 つのニコチン酸基 (2 座配位子) と 2 つの水分子が配位した六方両錐型である。ニコチン酸の酸素とウランの距離は 0.2459 – 0.2486 nm、水の酸素とウランの距離は 0.2431 nm である。個々の分子は配位した水とピリジン間の窒素との間の水素結合で、鎖状に繋がっている³⁶⁾。

3. 3. 17 $[(\text{UO}_2)_2\text{O}_2\{\text{OP}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\}_6](\text{ClO}_4)_2$ ビスジオキソ・パーオキシ・ヘキサキス(トリフェニールフォスフィンオキシサイド)ウラン(VI)・過塩素酸塩

【製法】 3.3.2 に記述した製法とほぼ同じである¹⁷⁾。但し、 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を過塩素酸に溶解し、注意深く乾固するまで蒸発させ、オレンジ色の生成物 (塩基性過塩素酸ウラニル) に変換する。変換した塩をメチルアルコールに溶解し、約 0.2 M 溶液を得る。トリフェニールフォスフィンオキシサイド (tppo) をメチルアルコールに溶解し、約 0.5 M 溶液を作成し、ウランの 5 当量に相当する量をウラン溶液に加える。数日間静置すると輝きのある黄色の柱状結晶が得られる³⁷⁾。

【性質】 三斜晶系に属し、空間群は $P1$ であり、 $a = 1.0523(2)$ 、 $b = 1.6242(3)$ 、 $c = 1.6978(3)$ nm、 $Z=1$ 、 $d_{\text{calc.}} = 2.789 \text{ g/cm}^3$ である。ウラニル基の平均 U-O 結合距離は 0.1784(8) nm である³⁷⁾。赤道面に 3 分子の tppo と 2 つの酸素原子が配位した五方両錐構造のウラニル基が、2 つの酸素原子で架橋された構造をした陽イオン $\{(\text{UO}_2)_2\text{O}_2[\text{OP}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_6\}^{2+}$ が過塩素酸イオンとイオン結合している。tppo の酸素とウランの距離は 0.2352 – 0.2368 nm、酸素原子とウランの距離は 0.2285 – 0.2323 nm である。架橋している酸素間の距離は 0.1426(15) nm である³⁷⁾。

3. 3. 18 $[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2] \cdot [\text{HCON}(\text{CH}_3)_2]$ プロピオン酸ウラン(VI)・ジメチルホルムアミド塩

【製法】 まず、 $[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を合成する。この化合物は 50 % のプロピオン酸に三酸化ウラン(UO_3)を溶解し、濃縮後冷却し生成する沈殿を、30 % のプロピオン酸に溶かし再結晶することにより得られる。エチルアルコールと四塩化炭素で洗浄して出発物質とする。 $[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を 330 K に暖めたジメチルホルムアミドに加え、飽和溶液を作成する。飽和溶液部分をデカンテーションで分離し、溶媒を減圧 (10^{-1} torr) 下で蒸発させ、シロップ状の液体を得る。その状態で 4、5 日放置すると大きな結晶が得られる³⁸⁾。

【性 質】 熱分析の結果、485 K 付近でジメチルホルムアミドが脱離することが示された。さらに、550 K 付近でプロピオン酸が分解し、二酸化ウランになる。赤外線スペクトルには、928、1669、1527、1420、1575 cm^{-1} に特徴的吸収が現れる。構造は明らかになっていないが、ウラニル基の U-O 距離は、赤外線スペクトルのデータに基づく経験則から、0.172 nm である³⁸⁾。

3. 3. 19 $[\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2][\text{U}_2\text{O}_4(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 4,4'-ピピリジニウム・ジ- μ -ヒドロキソ-ビス[ジニトラトジオキソウラン酸塩(VI)]・1水和物

【製 法】 硝酸ウラニル(VI) 6 水塩(0.5 mmol)と 4,4'-ピピリジル(2.5 mmol)を、暖かなエチルアルコール 5 ml に溶解すると、黄色の無定形物質が得られる。この物質を水に溶かし、再結晶させると目的物が得られる³⁹⁾。

【性 質】 単斜晶系に属し、空間群は Pn であり、 $a = 1.3336(3)$ 、 $b = 0.5555(2)$ 、 $c = 1.5433(3)$ nm、 $Z=2$ 、 $d_{\text{calc.}} = 2.91 \text{ g/cm}^3$ である。 $[\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2]^{2+}$ と $[\text{U}_2\text{O}_4(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_4]^{2-}$ から成っている。ヒドロキシ基で連結されている陰イオンには 2 つのウラニル基が 2 つあり、その平均 U-O 結合距離は 0.1785(14) nm である³⁹⁾。各ウラニル基の赤道面にそれぞれ 2 つの硝酸イオンが 2 座配位しており、酸素とウランの平均距離は 0.252(2) nm、2 つのウラニル基を連結している水酸基の酸素とウランの平均距離は 0.236(3) nm である。連結している水酸基の酸素にピピリジニウムが配位している³⁹⁾。

3. 3. 20 $\text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 硫酸ウラニル(VI)・1 硫酸 5 水和物

【製 法】 無水水酸化ウラニル(VI)を 6.6 mmol 含む 0.05 M 硫酸溶液 100 ml を、室温で放置すると目的物が得られる⁴⁰⁾。

【性 質】 単斜晶系に属し、空間群は $C2/c$ であり、 $a = 1.5619(3)$ 、 $b = 0.8242(2)$ 、 $c = 1.1008(2)$ nm、 $Z=4$ 、 $d_{\text{calc.}} = 2.84 \text{ g/cm}^3$ である。4 つの 2 座配位硫酸イオン (2 つのウラニル基に配位している)と水分子 1 個に囲まれた五方両錐構造のウラニル基を中心とした、 $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]_n^{2n-}$ から成っている。この陰イオンは硫酸イオンにより互いに架橋されて、無限鎖を形成している。これらの鎖は互いに、配位した水分子及び結晶水の水素と硫酸の酸素とによる水素結合により連結されている。一部の水分子は、 H_5O_2^+ イオンを形成している⁴⁰⁾。ウラニル基の平均 U-O 結合距離は 0.1776(9) nm である。ウラニル基の赤道面の 3 つの硫酸イオンの酸素とウランの平均距離は 0.2360(11) nm、水の酸素とウランの距離は 0.2459(13) nm である⁴⁰⁾。

3. 3. 21 UO_2CO_3 炭酸ウラニル(VI)

【製 法】 2 g の UO_3 (論文⁴¹⁾には UO_2 と記されているが、ミスプリントであろう)と蒸留水 1 l 及び固体 CO_2 (ドライアイス) 0.5 kg を、1.5 l のプラスチック容器にいれ、 UO_3 が完全に溶解し、且つドライアイスが消失したら、容器を密閉し 1 昼夜放置する。沈殿を遠心分離し、100 $^\circ\text{C}$ で乾燥する⁴¹⁾。

【性 質】 この化合物は天然の鉱物、Ratherfordine、として存在し、まずその構造が調べられ、ウラニル基の U-O 結合距離は 0.193 nm、赤道面に 6 個の酸素が配位し、内 4 個の U-O 結合距離は 0.252 nm、残り 2 個は 0.243 nm であると報告された⁴²⁾。その後、合成された炭酸ウラニル(VI)について単結晶の構造解析がなされ、天然鉱物とはかなり異なる値が、ウラニル基の U-O 結合距離に対して与えられた、その値は 0.167(9) nm である⁴³⁾。

この結果は最近になり再確認された⁴¹⁾。斜方晶系に属し、空間群は $Pmmn$ であり、 $a = 0.4844(1)$ 、 $b = 0.9205(2)$ 、 $c = 0.4291(1)$ nm、 $d_{\text{calc.}} = 5.72$ g/cm³ である⁴¹⁾。

3. 3. 2 2 $\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ シュウ酸ウラニル(VI)・3水和物

【製法】 暖かいシュウ酸の飽和溶液を、80 °Cの硝酸ウラニル(VI)1 M 硝酸溶液に加える。しばらく放置後沈殿を濾別し、蒸留水、アルコール、エーテルの順に洗浄する⁴⁴⁾。

【性質】 単斜晶系に属し、空間群は $P2_1/C$ であり、 $a = 0.5623(5)$ 、 $b = 1.7065(2)$ 、 $c = 0.9451(3)$ nm、 $Z = 4$ 、 $d_{\text{calc.}} = 3.05$ g/cm³ である⁴⁴⁾。赤道面に2座配位子としてシュウ酸根が2つ配位し、水分子が1つ配位した五方両錐型である。シュウ酸の酸素とウランの平均結合距離は0.2485 nm、水の酸素とウランの結合距離は0.244 nm、ウラニル基の U・O 平均距離は0.163(4) nm、と報告されている⁴⁴⁾が、ウラニル基の U・O 距離は異常に小さい。X線光電子スペクトロスコーピー (XPS) による研究結果では、ウラニル基の U・O 平均距離として、0.174 nm が報告されている⁴⁵⁾。

3. 3. 2 3 $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ 無水水酸化ウラニル(VI)

【製法】 0.025 M の硝酸ウラニル(VI)溶液を 100 °Cに加熱し、0.1 M ピリジン水溶液を加えると、斜方晶系に属する水酸化ウラニル(VI) 1 水塩が得られる。この塩を空气中 100 °Cで3時間加熱すると α 型無水塩が得られる⁴⁶⁾。 β 型無水塩は、過酸化ウラン ($\text{UO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、硝酸及び蒸留水を鋼製オートクレーブに入れ、270 から 330 °Cに加熱する水熱法で合成することができる⁴⁷⁾。

【性質】 水酸化ウラニル(VI)に関する研究は非常に多く、古い文献には $\text{UO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ の型で論じられているものが多い⁴⁷⁾。しかし、これらの化合物には赤外分光その他のデータから、ウラニル構造が存在することが明らかになっており⁴⁸⁾、水酸化ウラニル型の表記法を用いるべきである。

α 型無水塩は、斜方晶系に属し、空間群は $Cmca$ または C_{2cb} であり、 $a = 0.4242(1)$ 、 $b = 1.0302(1)$ 、 $c = 0.6868(1)$ nm、 $Z = 4$ 、 $d_{\text{calc.}} = 6.73$ g/cm³ である^{48,50)}。ウラニル基の周りに6個の水酸基が配位した、六方晶の無限シートを形成している⁴⁸⁾。ウラニル基の U・O 距離は 0.171(3) nm (以後この項では、[]内に中性子回折による値を示す⁵⁰⁾。[0.179(5) nm]、水酸基の酸素とウランの平均距離は4個が 0.246(2) nm[0.250(4) nm]、2個が 0.251(3) nm[0.251(7) nm]である⁴⁸⁾。六方晶の無限シートは水素結合で連結されており、距離は 0.276(8) nm、角度は 178(9) ° である⁵⁰⁾。

β 型無水塩は非常に不安定な相であり、スパチュラで強く押さえることにより⁴⁷⁾、あるいは約 5 °C以下に冷却するだけでゆっくり⁵¹⁾、また液体窒素温度に冷却すると完全に⁴⁹⁾、 α 型無水塩にいずれの場合も不可逆的に変化する。 β 型無水塩は、斜方晶系に属し、空間群は $Pbca$ であり、 $a = 0.56438(1)$ 、 $b = 0.62867(1)$ 、 $c = 0.99372(2)$ nm、 $Z = 4$ 、 $d_{\text{calc.}} = 5.73$ g/cm³ である^{49,50)}。ウラニル基の周りに4個の水酸基が配位した、6配位構造であり、赤道面の各酸素はそれぞれ2つの八面体に共有されている。260 °Cまでは非常に異方的な熱膨張を示すが、ウランを囲んでいる赤道面の酸素の熱に誘起される回転が原因である⁴⁹⁾。ウラニル基の U・O 距離は 0.181(2) nm (0.169(3) nm)、水酸基の酸素とウランの平均距離は2個が 0.227(2) nm (0.240(5) nm)、2個が 0.232(2) nm (0.227(5) nm) である⁴⁹⁾。八面体の層間は水酸基の酸素、水素及びウラニル基の酸素から成る水素結合で連結されており、距離は 0.280(6) nm、角度は 165(6) ° である⁵⁰⁾。

なお、無水水酸化ウラニル(VI)には、 γ 型も報告されているが記述は省略する (Acta Cryst., B28, 3469 (1972) 及び文献⁴⁵⁾等を参照されたい)。

4. ネプツニウム化合物

ネプツニウムは周期律表上で“名誉ある位置”を与えられた、興味ある特異な元素である⁵²⁾。すなわち、+3, +4, +5, +6, +7の5つの酸化状態がかなり安定に存在し、しかも+5価のネプツニウムは水溶液中では、 NpO_2^+ という安定な吸着性の少ない正電荷+1のジオキソイオンを形成する。また、 NpO_2^{2+} のイオン種として存在する+6価のネプツニウムの化合物は、ほとんど全てがウランの+6価化合物と同型であり、3.3で述べた化合物合成法がそのまま応用できる場合が多い。5つの酸化状態全てが、窒素気流のインナーボックスを準備する等の多少の工夫をすれば、通常のグローブボックス中の実験で取り扱うことができ、溶液系から化合物合成も可能である。ここでは、まず化合物合成の出発物質となる貯蔵溶液調製法を述べた後、ネプツニウム5価及び6価化合物を中心に、5つ全ての原子価状態の化合物合成法を紹介する。

4. 1 二酸化ネプツニウムからのネプツニウム5及び6価貯蔵溶液の調製

1.61 gの NpO_2 (市販の NpO_2 は約 3.7×10^7 Bq (1 mCi) 単位のアンプル入りであり、その重量に相当する) を約25 mlの濃硝酸で溶解するために、ビーカーに時計皿を載せ、若干沸騰させながら数時間加熱する。得られた溶液をほとんど乾固するまで加熱濃縮し、残渣 (wet salts) を蒸留水に溶解し、ガラス製フラスコに貯蔵する。このやや酸性のネプツニウム6価溶液は、25 mlに希釈した場合ネプツニウム濃度は0.24 Mである。

10 mlの上記ネプツニウム6価貯蔵溶液を蒸留水で約20 mlに希釈し、70 °Cまで加熱し、2 Mの NaNO_2 溶液約1 mlを加えネプツニウムを6価から5価に還元する。ついで、濃アンモニア水をアンモニアがやや過剰になるように加え、青みがかった灰色のネプツニウム5価水酸化物を沈殿させる。生成した沈殿を約20分間凝集後減圧下で濾別し、水で洗浄後、希硝酸(0.3 - 0.5 M)で慎重に溶解する。得られたほぼ中性のネプツニウム5価貯蔵液は、容積を10 mlにするとネプツニウム濃度は約0.24 Mである。

4. 2 3価のネプツニウム化合物

3価はネプツニウムがとり得る5つの酸化状態のうち、唯一空気中で不安定な原子価状態である。従って、雰囲気をコントロールしたグローブボックスを用いるか、空気を遮断する工夫を凝らして扱う必要がある。ネプツニウム3価の化合物に関して、溶液系から合成された例は非常に少ない、ここでは、N. N. Krot教授からの私信に基づく合成可能であろう化合物を中心に記述する。

4. 2. 1 $\text{Np}(\text{OOCH})_3$ ギ酸ネプツニウム(III)

【製法】 シュウ酸ネプツニウム(IV)を四塩化炭素蒸気で処理 (注参照) し、四塩化ネプツニウムを準備する。不活性雰囲気グローブボックス中で、数ミリグラムの四塩化ネプツニウムを無水ギ酸に溶解し、約0.02 Mの赤褐色溶液とする。過剰の亜鉛アマルガムを加え浸透すると、溶液の色は暗緑色に変化する。数分後に、灰緑色の結晶が得られる。アマルガムから分離し、無水ギ酸で洗浄後、アルゴン気流中で室温乾燥する⁵³⁾。

別の製法として、約 0.05 M の Np(V) または Np(VI) の 0.5 - 1 M 硝酸溶液 (約 10 ml) をアルゴンまたは窒素気流中で、水銀カソード上で還元する。ついで、その溶液に過剰の 4 M HCOONH₄ を加える。10-20 分間生成した沈殿を熟成してから、減圧濾過し、水で洗浄後アルゴンまたは窒素気流中で乾燥する方法により、合成可能であろうとの情報がある⁵⁴⁾。さらに、アルゴンまたは窒素気流中で、約 0.05 M の Np(V) または Np(VI) の 0.5 - 1 M 過塩素酸溶液 (約 10 ml) を、亜鉛アマルガムを詰めたカラムにゆっくりと通し、2 M HCOONH₄ を入れたフラスコに滴下させる。生じた沈殿は上記と同様に処理する方法により、合成可能であろうとの情報もある⁵⁴⁾。これらの方法のほうが、溶液系から合成するには適している。

(注：シュウ酸ネプツニウム(IV)あるいは過酸化ネプツニウム(IV)を、500 °C で四塩化炭素と反応させると四塩化ネプツニウム(IV)が生成する。この温度で、四塩化ネプツニウム(IV)は徐々に昇華する。文献¹⁾「アクチニドの化学」p.237 参照)

[性質] Np(OOCH)₃ は U(OOCH)₃ と同型で、Gd(OOCH)₃ と同じ菱面体晶系に属する。U(OOCH)₃ と同じく、六方格子を基本構造としている。格子定数は $a = 1.0614$, $c = 0.4103$ nm である。観測された有効磁気モーメントは 5f 電子 4 個の理論値とほぼ一致する 2.69 B.M. である⁵³⁾。

4. 2. 2 Np₂(SO₄)₃ · 8H₂O 及び Np(SO₄)₃ · 5H₂O 硫酸ネプツニウム(III)水和物

[可能性の高い製法]⁵⁴⁾ 3 価の硫酸塩はウラン 3 価と幾つかの 3 価のランタニドについて知られている。これらの化合物合成は、Np(IV), Np(V) または Np(VI) の硫酸または過塩素酸溶液の水銀カソードを用いた電気化学的還元で得た Np(III) 溶液中でのみ可能である。Np₂(SO₄)₃ · 8H₂O は、アルゴンまたは窒素気流中で、約 0.5 M の硫酸溶液をゆっくり蒸発させるかエタノールを加えることにより得ることが出来るはずである。

Np₂(SO₄)₃ · 5H₂O は、多分、ネプツニウム濃度 0.1 - 0.2 M の Np(III) の薄い酸溶液に濃硫酸を加えることにより得られるであろう。

[予想される性質等]⁵⁴⁾ これらの化合物の構造については、例えば Pr₂(SO₄)₃ · 8H₂O や Nd₂(SO₄)₃ · 5H₂O のような、3 価のランタニドの対応する化合物の構造に関するデータを基にして、予測可能であろう。

4. 2. 3 K₅Np(SO₄)₄ または K₅Np(SO₄)₄ · H₂O カリウム・ネプツニウム(III)硫酸複塩

[可能性の高い製法]⁵⁴⁾ カリウムとネプツニウム(III)の硫酸複塩 (K₅Np(SO₄)₄ または K₅Np(SO₄)₄ · H₂O) の合成法は文献、Izvestia AN USSR, Seria Khim., No.1, 2586-7 (1967)、Chem. Comm., 960 (1968) 及び J. Chem. Soc., Dalton Trans., 964 (1972) を参照することにより可能であろう。

すなわち、アルゴンまたは窒素気流中で、約 0.05 M の Np(V) または Np(VI) の 0.5 - 1 M 過塩素酸溶液 (約 10 ml) を、亜鉛アマルガムを詰めたカラムにゆっくりと通し、0.5 M 硫酸溶液中に K₂SO₄ を飽和させた溶液を入れたフラスコに滴下させる。生じた沈殿を減圧濾過し、水で洗浄後アルゴンまたは窒素気流中で乾燥する。

[予想される性質等]⁵⁴⁾ 上記論文に記載されているウラン 3 価の化合物と同型と予想されるので、上記論文の情報が有効であろう。

4. 2. 4 (NH₄)Np(SO₄)₂ · 4H₂O アンモニウム・ネプツニウム(III)硫酸複塩

[可能性の高い製法]⁵⁴⁾ この化合物は、J. Chem. Soc., Dalton Trans., 964 (1972) に記載されている $(\text{NH}_4)\text{U}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ と同じ方法で合成可能であろう。

[予想される性質等]⁵⁴⁾ 構造に関する情報は、ウラン化合物と同型と予想されるので、Inorg. Chim. Acta, 43, 101(1980) から得ることが出来るであろう。

4. 3 4価のネプツニウム化合物

4価のネプツニウム溶液は、濃い硝酸中でより高い酸化状態（5価及び6価）からの過酸化水素による還元により得ることができる⁵⁵⁾。(注：文献 55 は図の説明にミスプリントが多いので、本文を注意深く読む必要がある。)

4. 3. 1 $(\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2)[\text{Np}(\text{NO}_3)_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 硝酸ネプツニウム(IV)ジピリジン塩 2水和物

[製法] 4価ネプツニウムの高濃度硝酸溶液（10 M 以上）に、小過剰の 2,2'-ジピリジンを加え、室温でゆっくり溶液を蒸発させることにより得ることができる⁵⁶⁾。

[性質] 空間群は $Pna2_1$ であり、 $a = 1.5620(2)$ 、 $b = 1.0190(1)$ 、 $c = 1.4799(2)$ nm、 $Z = 4$ 、 $d_{\text{calc.}} = 2.28 \text{ g/cm}^3$ である⁵⁶⁾。 $[\text{Np}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$ 陰イオンと、 $(\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2)^{2+}$ 陽イオン及び結晶水から構成されている。 $[\text{Np}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$ 陰イオンは、ネプツニウム周りに 2 座配位子の硝酸イオンが 6 個配位した 20 面体であり、同一硝酸イオンの酸素間の短い 6 つのエッジ（0.213(1)から 0.216(1) nm）と 24 の長いエッジ（0.268(2)から 0.285(1) nm）から成っている。ネプツニウムと酸素の平均結合距離は 0.2505(7) nm である⁵⁶⁾。

4. 3. 2 $\text{Np}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ シュウ酸ネプツニウム・6水和物

[製法] 6価から4価のネプツニウムの 1～4 M 硝酸溶液に、6価及び5価の場合にはアスコルビン酸で価数を4価に調整後、シュウ酸を加えることにより輝緑色の結晶が得られる⁵⁷⁾。

[性質] 空間群は $C2/m$ であり、 $a = 0.9028(6)$ 、 $b = 0.8952(6)$ 、 $c = 0.7867(5)$ nm、 $Z = 2$ 、 $d_{\text{calc.}} = 2.72 \text{ g/cm}^3$ である⁵⁸⁾。ネプツニウム周りの多面体は少し歪んだ立方体であり、 $\text{Np}-\text{O}$ 距離は4つが 0.239 nm、他の4つが 0.251 nm である⁵⁸⁾。この化合物の溶解度は低く、ネプツニウムを工業的に分離する際にも使用される。また、実験室規模でのネプツニウムの回収や精製法としても用いられる⁵⁹⁾。

4. 3. 3 $\text{Np}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 硫酸ネプツニウム(IV)・4水和物

[製法] 硫酸ネプツニウム(IV)は4価ネプツニウムの硫酸溶液を蒸発することにより得ることができる⁵²⁾。単結晶を得るためには水熱法を用いる必要がある。すなわち、 Cs_2NpCl_6 をまず合成し、必要量を秤量して、ネプツニウム濃度 0.2 M の 3.5 M 硫酸溶液を準備する。この溶液をガラスアンプルに封入し、160 °C で5時間加熱することにより大きな単結晶が得られる⁶⁰⁾。 $(\text{Cs}_2\text{NpCl}_6$ は次のようにして合成可能である。4価ネプツニウムの 6 M 塩酸溶液を用意し、この溶液に塩化セシウムを固体で添加すると目的物、 Cs_2NpCl_6 、が沈殿する⁶¹⁾。)

[性質] 空間群は $Pna2_1$ であり、 $a = 1.4597(4)$ 、 $b = 0.5663(2)$ 、 $c = 1.1036(2)$ nm、 $Z = 2$ 、 $d_{\text{calc.}} = 3.649 \text{ g/cm}^3$ である⁶⁰⁾。ネプツニウム周りの多面体は、4つの硫酸イオンからの各1つの酸素と4つの水分子の4つの酸素からできている四面体逆プリズム型

(tetragonal antiprism)である。硫酸イオンの酸素とネプツニウムの平均距離は 0.2308 nm、水の酸素とネプツニウムの平均距離は 0.236 nm である⁶⁰⁾。

4. 3. 4 $\text{Na}_{10}\text{Np}_2(\text{SO}_4)_9 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ナトリウム・ネプツニウム(IV)硫酸複塩

【製法】 31 mg (論文には 31 g と記されている) の $\text{Np}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ を 3.5 M 硫酸 0.2 ml と水 0.6 ml の混合液に軽く加熱しながら溶解する。その溶液に、0.8 M の硫酸ナトリウム溶液 0.2 ml を加え、室温で放置する。数日後に、板状で緑色の大きな結晶が得られる⁶²⁾。

【性質】 空間群は $Pbcn$ であり、 $a = 2.7259(5)$ 、 $b = 0.6897(1)$ 、 $c = 1.7721(4)$ nm、 $Z = 4$ 、 $d_{\text{calc.}} = 3.27 \text{ g/cm}^3$ である⁶²⁾。結晶構造は、 $[\text{Np}_2(\text{SO}_4)_9(\text{H}_2\text{O})_2]_{\text{n}^{10\text{n}^-}}$ イオンが (010) 面に沿って、ナトリウムイオンと結晶水を従えて 2 重に列んでいる。ネプツニウム周りの多面体は、6 個の硫酸イオンと 1 個の水分子からの酸素 9 配位である。うち 2 個の硫酸イオンはネプツニウムに 2 座配位し、残り 4 個は 1 座配位子として配位している。2 座配位した硫酸イオンの酸素とネプツニウムの平均距離は 0.2449 nm、1 座配位した硫酸イオンの酸素とネプツニウムの平均距離は 0.2267 から 0.2436 nm の間に分布しており、水の酸素とネプツニウムの距離は 0.2469 nm である⁶²⁾。

4. 3. 5 $\text{Np}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_4$ テトラキス (アセチルアセトナト) ネプツニウム(IV)

【製法】 Cs_2NpCl_6 (4. 3. 3 参照⁶¹⁾) を 0.1 M HCl 溶液に溶解し、0.1 M のネプツニウム(IV)の溶液を得る。当量のアセチルアセトン (Hacac) を含むエチルアルコール溶液と Hacac にやや過剰の 1 M 酢酸ナトリウム (解放される水素イオンと結合させるため) を上記溶液に加えると、目的の沈殿を生ずる。その沈殿を水溶液と等量のベンゼンにより抽出し、ベンゼン相を等量の水で 2 回洗浄後、室温で結晶後生ずるまで放置することにより得られる⁶³⁾。(同様の方法により、ジベンゾイルメタン (Hdbm)、ベンゾイルアセトン (Hbac)、ベンゾイルトリフルオロアセトン (Hbtfa) 及びテノイルトリフルオロアセトン (Htta) の β -ジケトン錯体を合成することが可能である⁶³⁾。)

【性質】 この錯体には α 型と β 型が存在するが、室温で安定な結晶形は β 型である⁶⁴⁾。 β 型テトラキス (アセチルアセトナト) ネプツニウム(IV)の結晶形は単斜晶系に属し、空間群は $C2/C$ であり、 $a = 02.2055$ 、 $b = 0.8380$ 、 $c = 1.4416$ nm、 $Z = 4$ 、 $d_{\text{calc.}} = 1.76 \text{ g/cm}^3$ である⁶⁴⁾。ネプツニウム周りには 4 つのアセチルアセトンが 2 座配位子として配位し、8 個の酸素に囲まれている。 Np-O 距離は 0.2300 - 20.2356 nm と 0.2286 - 0.2275 nm の二組存在している⁶⁴⁾。その他の β -ジケトン錯体のデータを次表に示す⁶³⁾。

錯体名	結晶形	空間群	a (nm)	b (nm)	c (nm)	Z	$D_{\text{calc.}}(\text{g/cm}^3)$
$\text{Np}(\text{dbm})_4$	Rhombic	$Pccn$	1.0311	2.0113	2.3538	4	1.54
$\text{Np}(\text{tta})_4$	Rhombic	$Pca2_1$	2.0532	1.0611	1.7605	4	1.95
$\text{Np}(\text{bac})_4$	Tetragonal	-	1.6475	1.2605	1.2605	4	1.72
$\text{Np}(\text{btfa})_4$	Tetragonal	$I4_1/a$	1.778	1.2621	1.2621	4	1.84

4. 3. 6 $\text{Np}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 及び $\text{Np}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Cl}$ テトラキス(η -シクロペンタジエニル)ネプツニウム(IV)及びクロロトリス(η -シクロペンタジエニル)ネプツニウム(IV)

【製法】 全てのシクロペンタジエン化合物の取り扱いアルゴン雰囲気グローブボックス中で行う。 $\text{Np}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ は、固体の NpCl_4 と過剰なシクロペンタジエニルカリウム

(KCp) をトルエンに溶かし 3 から 5 日間攪拌すると、その固体として析出する。固体を回収しトルエンで抽出して洗浄後再結晶するか、200 ~ 220 °C、約 4×10^{-5} mmHg で昇華させて精製することにより得られる⁶⁵⁾。

$\text{Np}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Cl}$ は、モル比で 1 : 3 の NpCl_4 と KCp をテトラヒドロフラン (THF) 溶液から、1 6 時間攪拌して反応を完了させ、溶液を真空下で蒸発分離後、180 から 200°C、約 4×10^{-5} mmHg で昇華させて精製することにより得られる⁶⁵⁾。

【性質】 これらの化合物は空气中で非常に不安定である。 $\text{U}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Cl}$ には、ウランを中心に Cp 環の中心が互いに 120 度の角度をなすように配置した $\text{U}(\text{C}_6\text{H}_5)_3^+$ イオンが含まれている⁶⁶⁾。

$\text{Np}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ のメスバウアスペクトルの異性体シフト値は 7.2 mm/s (NpAl_2 基準) であり、四極子分裂を伴っている。この異性体シフト値は NpO_2 に比べ、6s 電子がシールドされていることを示しており、シクロペンタジエンから Np へ電子が流れ込んでいること、すなわち共有結合性が強いことを示している。一方、 $\text{Np}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Cl}$ のメスバウアスペクトルは非常にブロードな共鳴スペクトルを示し、異性体シフト値は 14 ± 10 mm/s (NpAl_2 基準) である⁶⁵⁾。

2.5 から 25 – 100 K の温度領域で、磁化率の測定を行った。 $\text{Np}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ は、 T_0 より低い対称性を示したが 3 軸性は保持していた。一方、 $\text{Np}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Cl}$ の対称性は低い⁶⁵⁾。

4. 3. 7 $\text{Np}(\text{C}_8\text{H}_8)_2$ ビス(シクロオクタテトラエニル)ネプツニウム(IV)

【製法】 取り扱いアルゴン雰囲気グローブボックス中で行った。試薬中の酸素は脱ガスしてから使用する。シクロオクタテトラエンを THF 溶液中 -20 から -40 °C でカリウム金属により還元した後、化学量論量の NpCl_4 を含む THF 溶液を加える。室温で 1 6 時間攪拌して反応を完了させ、脱ガスした水を加えると沈殿を生ずる。固相をトルエンで抽出してから、トルエンを真空下で結晶が生ずるまで蒸発し精製することにより得られる⁶⁷⁾。

【性質】 $\text{Np}(\text{C}_8\text{H}_8)_2$ は水、及び薄いアルカリ溶液に対し安定であるが、空気とは速やかに反応して酸化物に変わる。ベンゼン、トルエン、四塩化炭素、クロロホルム等に溶解する (溶解度は約 10^{-3} M)⁶⁷⁾。

メスバウアスペクトルは磁気及び四極子分裂を伴い、その異性体シフト値は 25.0 ± 0.5 mm/s (NpO_2 基準) であり、40 K 以上では無反跳分率が非常に低くなり測定不能である。極めて大きな正側への異性体シフトの変化は、リガンドからネプツニウムへの異常に強い電子の寄与があること、すなわち 6s 電子がより強くシールドされていることを示している⁶⁷⁾。

4.2 ~ 45 K における磁化率測定の結果は、キュリー・ワイズ則に従い、 $\mu_{\text{eff}} = 1.81$ B.M. である⁶⁷⁾。

4. 3. 8 $\text{Np}(\text{Cp})_3\text{R}$ トリス(シクロペンタジエニル)アルキルネプツニウム(IV)

【製法】 $\text{Np}(\text{Cp})_3(\text{n-C}_4\text{H}_9)$ を例に示す。4.3.6 に示した $\text{Np}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Cl}$ をエチルエーテルに懸濁し、ヘキサンに溶解した等モルのブチルリチウム (LiC_4H_9) を -78 °C で加え、室温に達するまで攪拌する。エーテルを減圧で除去した後、残った固相をトルエンに溶解し、不溶分を濾別し、トルエンを減圧除去することにより得られる⁶⁸⁾。その他の化合物も同様にし得ることができる⁶⁸⁾。

【性質】 メスバウアスペクトルの解析結果を次表に示す⁶⁸⁾。

化合物略号	異性体シフト mm/s NpAl ₂ 基準	eqQ/4 mm/s	g ₀ μH _{eff} mm/s
Np(MeCp) ₄	7.1±0.7	12.9±0.8	-
Np(MeCp) ₃ BH ₄	14.5±4.0	-	-
Np(Cp) ₃ (n-C ₄ H ₉)	2.7±0.7	-	58±2
Np(Cp) ₃ (C ₆ H ₄ C ₂ H ₅)	4.2±2.8	-	55±4
Np(MeCp) ₃ (O-i-C ₃ H ₇)	9.3±0.7	50±10	57.2±2.0
Np(Cp) ₃ (O-i-C ₃ H ₇)	8.6±2.0	-	54±5
Np(Cp) ₃ (OCH(CF ₃) ₂)	7.9±2.0	-	57±4
Np(Cp) ₃ (O-t-C ₄ H ₉)	8.6±3.0	-	52±4

Np(MeCp)₃BH₄とNp(Cp)₃Clの異性体シフト値は約14 mm/sであり、Np(Cp)₃(n-C₄H₉)とNp(Cp)₃(C₆H₄C₂H₅)の値は各2.7と4.2 mm/sであり、その差は非常に大きい。この差はn-C₄H₉とC₆H₄C₂H₅の非常に強い電子吸引力による。すなわちn-C₄H₉が示す電子吸引力による異性体シフトの変化量は、3価ネプツニウムと4価ネプツニウムの異性体シフトの差の1/4に相当する。このことは、同様の構造を有するウラン化合物の結合距離から説明可能である。すなわち、UCp₃⁻イオンのU-Cp距離は0.272–0.274 nmであるが、UCp₄のそれは0.281 nmである。後者の距離の伸びはCp環間の大きな反発に起因するものである。したがって、NpCp₄のNp-Cp距離も長く、その結果NpCp₃Rに比べ共有結合性が弱まり、6s電子の遮蔽効果が減少するためである⁶⁸⁾。

4. 4 5価のネプツニウム化合物

5価はネプツニウムが取り得る5つの酸化状態(+3, +4, +5, +6及び+7)のうちで、最も安定な状態である。しかも、+5価のネプツニウムは水溶液中では、NpO₂⁺という安定な吸着性の少ない正電荷+1のジオキソイオンを形成する。従って、反応性に乏しく、そのため他の原子価状態のイオンに比較すると化合物に対する研究例は少なかった。安定な吸着性の少ない1価のイオンであるという点が、放射性廃棄物の処理・処分上は大きな問題となる可能性があるため、その方面に関する研究は精力的に行われてきた。特に環境中のフミン酸等との錯形成が懸念され、パイロメリティック酸(ベンゼン-1,2,4,5-テトラカルボキシ酸)やメリティック酸(ベンゼンヘキサカルボキシ酸)等の模擬物質を用いた研究から、固体の錯体が合成され、化合物中のネプツニル基間に相互作用を有する特異な構造が見いだされた^{69,70)}。「陽イオン-陽イオン結合」と総称されるこの現象は、溶液中では古くから見いだされ⁷¹⁾、広く研究されてきたが、固体の5価化合物についてもこれに関する研究が加速された。これらの状況については他の文献⁷²⁾に詳しくまとめたのでここでは省略し、5価化合物の合成法と化合物の構造等を中心にした性質について記述する。

4. 4. 1 Na₄(NpO₂)₂C₁₂O₁₂・8H₂O ビス(ジオキソベンゼンヘキサカルボキシリクネプツニウム(V)・2ナトリウム)・8水和物 (ナトリウム・ネプツニウム(V)メリティック酸錯体)

【製法】新たに作成したネプツニウム(V)水酸化物を、ベンゼンヘキサカルボキシル酸(メリテック酸)水溶液に溶解する。水酸化ナトリウムでpHを6.5に調整後、緑色の結晶が現れるまで、溶液を静かに蒸発させる^{69,70)}。

【性質】空間群は $C2/c$ であり、 $a = 1.253(1)$ 、 $b = 1.158(2)$ 、 $c = 1.781(2)$ nm、 $Z = 4$ 、 $d_{\text{calc.}} = 2.96$ g/cm³である⁷⁰⁾。格子中にネプツニル基の2量体による、「陽イオン-陽イオン相互作用」が存在する。2量体のNp-Np距離は0.34824(8) nmであり、2量体には4つのメリテック酸リガンドが配位している。ナトリウムイオンと結晶水により、結晶の凝集力が高まっている。ネプツニウム周りの多面体は5方両錐型である。ネプツニル基のNp-O距離は、他のネプツニル基へ配位している側が0.191(1) nmであり、配位していない酸素までの距離は0.185(1) nmと少し短い⁷⁰⁾。これは固相の「陽イオン-陽イオン相互作用」に一般的に認められる傾向である⁷²⁾。4つのメリテック酸リガンド酸素へのNp-O距離は0.2360 nm ~ 0.2425 nmであり、ネプツニル基の酸素とのNp-O距離は0.2479 nmと赤道面では一番長くなっている⁷⁰⁾。

この化合物のメスバウアスペクトル測定結果は、異性体シフトが-19.2(5) mm/s (NpAl₂基準)、有効磁場が5490(10) kOe、 e^2qQ が+97(2) mm/sである⁶⁹⁾。

4. 4. 2 [(NpO₂)₂(C₆H₄C₂O₄)(H₂O)₄] テトラアクオフタリックジオキソネプツニウム(V)

【製法1】約0.5 mmolの水酸化ネプツニル(V)を硝酸ネプツニル(V)溶液を用いて調製し、4 mlの蒸留水にけん濁させ、0.5 Mフタル酸のアセトン溶液0.6 mlを加え水酸化物を溶解する。溶液を小さなガラス製遠沈管に入れ、沸騰水浴上で約2時間加熱すると、針状結晶が得られる^{73,74)}。

【製法2】約0.24 Mネプツニウム5価貯蔵液3.5 mlを0.2 Mの(NH₄)₂(OOC)₂C₆H₄溶液約3.0 mlと混合し、約95 °Cで約2 mlまで注意深く濃縮すると、針状結晶が得られる^{73,74)}。

いずれの製法でも、沈殿を濾別し、約3 mlの水で2回洗浄し、風乾する。

【性質】斜方晶系、空間群は $Pbcn$ であり、 $a = 1.5937(3)$ 、 $b = 2.6922(5)$ 、 $c = 0.8020(2)$ nm、 $Z = 8$ 、 $V = 3.441(1)$ nm³、 $d_{\text{calc.}} = 2.988$ g/cm³である⁷⁴⁾。[(NpO₂)₂(C₆H₄C₂O₄)(H₂O)₃]_nからなるネプツニル基がお互いに2次的に配位しあった(「陽イオン-陽イオン相互作用」は結晶中では「陽イオン-陽イオン結合」とも呼ばれる)層が、(101)面に平行に並んでいる。ネプツニウム原子の周りの多面体には2種類有りいずれも酸素7配位であるが、結晶学的には両者はわずかに異なっている⁷⁴⁾。この化合物は4.5 Kで磁性転移する⁷⁵⁾。

4. 4. 3 [NpO₂(CH₂OHCO₂)(H₂O)] アクオグリコリックジオキソネプツニウム(V)

【製法】硝酸ネプツニル(V)溶液から新たに沈殿させた約0.5 mmolの水酸化ネプツニル(V)を準備し、ネプツニウム量に対してやや過剰量のグリコール酸を含む水溶液数 mlにけん濁し水酸化物を溶解する。その溶液を緑色の結晶が生ずるまで、沸騰水浴上で注意深く加熱蒸発する^{76,77)}。

【性質】結晶構造は空間群 $Pna2_1$ であり、 $a = 1.3442(5)$ 、 $b = 0.8749(3)$ 、 $c = 0.5707(2)$ nm、 $Z = 4$ 、 $d_{\text{calc.}} = 3.58$ g/cm³である。ネプツニル基が互いに陽イオン-陽イオン結合したジグザグの一次元構造を形成し、2つのネプツニル基にグリコール基が3座配位子として配位し、その間を繋いでいる。ネプツニウム原子周りの多面体は5方両錐型である⁷⁷⁾。²³⁷Npメスバウアスペクトルには磁気緩和現象が認められるが、異性体シフトは-19.0(2) mm/s (NpAl₂基準)、四極子分裂は $e^2qQ = 96.0(8)$ mm/sである⁷⁸⁾。

4. 4. 4 $(\text{NH}_4)[\text{NpO}_2(\text{OOCH})_2]$ ジオキソホルモキシネプツニウム(V)・アンモニウム

【製法】約 0.24 M ネプツニル(V)溶液 3.5 ml を 1 ml まで濃縮し、約 10 M NH_4OOCH + 1 M CHOOH の溶液約 3 ml を加える。溶液を混合後、室温で約 3 時間静置する。この間に灰色の沈殿が生成する。減圧濾過し、約 0 °C に冷却した少量の水で洗浄後、沈殿を風乾する。 $(\text{NH}_4)[\text{NpO}_2(\text{OOCH})_2]$ の溶解度は大きいので、洗浄用の水の温度及び使用量に注意する必要がある⁷⁹⁾。

【性質】結晶構造は空間群 $Imm2$ であり、 $a = 1.0944(2)$ 、 $b = 0.7232(1)$ 、 $c = 0.4401(1)$ nm、 $Z = 2$ 、 $d_{\text{calc}} = 3.59 \text{ g/cm}^3$ である。 $(\text{NH}_4)[\text{NpO}_2(\text{OOCH})_2]$ の構造中には、ネプツニル基が赤道面に 6 つの酸素を有した $[\text{NpO}_2(\text{OOCH})_2]_n^{n-}$ の陰イオン無限鎖が含まれている。この無限鎖はネプツニル基を 2 座配位子のギ酸基により架橋することにより形成されている。ネプツニウムの配位数は 8 であり、6 方両錐型である。ネプツニル基の $\text{Np} \cdot \text{O}$ 距離は 0.1826(5) nm であり、ネプツニウムと周りの酸素との平均結合距離は 0.257 nm である⁷⁹⁾。

4. 4. 5 $[\text{NpO}_2(\text{OOCH})\text{H}_2\text{O}]$ アクオホルモキシジオキソネプツニウム(V)

【製法】 $\text{NpO}_2\text{OOCH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ は最初水熱法 (120~140 °C) で合成された⁸⁰⁾。ここではより合成し易い、大気圧下の合成法を示す。4M NH_4OOCH 溶液 0.4 ml と 2M CHOOH 溶液 0.3 ml を、新たに作成したほぼ中性の約 0.12 M の硝酸ネプツニル(V)溶液 5 ml に加え、混合液を湯浴上で約 3 時間加熱する。蒸発により溶液の最終容量は約 3 ml 程度となり、結晶が析出する。生成した結晶を室温に冷却後、減圧濾過し、水で洗浄後、空気流で乾燥する⁸¹⁾。

【性質】結晶構造は空間群 $Pca2_1$ であり、 $a = 1.4123(2)$ 、 $b = 0.5596(1)$ 、 $c = 0.5766(1)$ nm、 $Z = 4$ 、 $d_{\text{calc}} = 4.84 \text{ g/cm}^3$ である。 $[\text{NpO}_2(\text{OOCH})\text{H}_2\text{O}]$ の構造中には、 NpO_2^+ の陽イオン-陽イオン結合からなる 2 次元構造 (平面網) が形成されている。個々の NpO_2^+ イオンは 2 つの隣り合った NpO_2^+ イオンと 2 座配位子として配位している。全てのネプツニウム原子が結晶中で等価の位置を占めている。ネプツニウムの配位数は 7 であり、配位多面体構造は 5 方両錐型である⁸⁰⁾。

4. 4. 6 $[(\text{NpO}_2)_2(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_4]$ テトラアクオマロニックジオキソネプツニウム(V)

【製法】約 0.5 mmol の水酸化ネプツニル(V)を硝酸ネプツニル(V)溶液を用いて調製し、室温でやや過剰のマロン酸を含む少量の水溶液にけん濁させる。しばらく静置すると、板状結晶が得られる^{82,83)}。

【性質】結晶構造は空間群 $P2_1/n$ であり、 $a = 0.8840(1)$ 、 $b = 1.5535(2)$ 、 $c = 0.9069(2)$ nm、 $Z = 4$ 、 $d_{\text{calc}} = 4.16 \text{ g/cm}^3$ である。 $[(\text{NpO}_2)_2(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_4]$ 中には、 NpO_2^+ による陽イオン-陽イオン結合からなる平面網が形成されているが、この化合物の中には 1 座配位と 2 座配位の NpO_2^+ イオンが存在し、網目構造はやや複雑である。ネプツニウム周りの酸素配位数は全て 7 であるが、マロン酸基が 1 つのネプツニウムに配位しているサイトと 2 つのネプツニウムに配位しているサイトが 1 : 1 の割合で存在する⁸²⁾。しかし、この 2 つのサイトの構造上の違いはメスバウア分光で区別できるほど大きく異なっていない⁸⁴⁾。

4. 4. 7 $[\text{NH}_4\text{NpO}_2(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)]$ アンモニウムマロニックジオキソネプツニウム(V)

【製法】約 0.24 M のネプツニウム(V)貯蔵溶液 2.5 ml を蒸留水で約 8 ml に希釈し、70 °C まで加熱した後、0.5 M $(\text{NH}_4)_2\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4$ 溶液 2 ml を加える。生成した灰色の細かい沈殿を

凝集させるため、約2時間室温で静置する。その後、沈殿を減圧濾過し、蒸留水で洗浄後、空気流で乾燥する⁸⁵⁾。

【性質】 $\text{NH}_4\text{NpO}_2\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4$ の構造は、分かっていない。しかし、電子吸収スペクトルのデータから、化合物中の全てのネプツニウム原子は6方両錐型配置をしていることは確実である。ネプツニウムの D_{6h} 配位は球対象であり、 NpO_2^{2+} の主吸収バンドは現れない。従って、この化合物の構造中に、陽イオン-陽イオン結合が存在するか否かは電子吸収スペクトル法でも確認できていない⁸⁵⁾。

4. 4. 8 $[\text{NpO}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)(\text{H}_2\text{O})]$ アクオアセトキシジオキソネプツニウム(V)

【製法】新たに作成した水酸化ネプツニル(V)の沈殿を濾別し、0.1-0.5 Mの濃度になるよう希硝酸で溶解する。希アンモニア水でpHを4-5に調整し、小過剰の固体酢酸ナトリウムを加えると、暗緑色の結晶が得られる^{86,87)}。

【性質】この化合物の構造は明らかになっていない。しかし、アセトニトリルを層間を含んだ同様の組成($[\text{NpO}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)(\text{H}_2\text{O})] \cdot (\text{C}_2\text{H}_3\text{N})$)の単結晶解析がなされており、ネプツニウム周りの多面体構造には5方両錐型と変則の酸素8配位構造が含まれている⁸⁸⁾。 $[\text{NpO}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)(\text{H}_2\text{O})]$ のメスバウア分光によっても2つの異なった構造(サイト)が存在することが確認されており、一方は酸素7配位もう一方は酸素8配位である⁸⁷⁾。

4. 4. 9 $[\text{NpO}_2(\text{OCC}_6\text{H}_5)(\text{H}_2\text{O})_4]$ テトラアクオベンゾイックジオキソネプツニウム(V)

【製法】新たに作成した水酸化ネプツニル(V)の沈殿を濾別し、0.1-0.3 Mの濃度になるよう希硝酸で溶解する。希アンモニア水でpHを4-5に調整し、小過剰の固体安息香酸アンモニウムを加えると、緑灰色の結晶が得られる^{87,89)}。

【性質】この化合物の構造も分かっていない。メスバウア分光により2つのサイトがあり、一方は酸素7配位もう一方は酸素8配位であることが分かっている⁸⁷⁾。電子吸収スペクトルの結果、化合物中に陽イオン-陽イオン結合が存在することが明らかである⁸⁹⁾。

4. 4. 10 $(\text{NH}_4)_3[\text{NpO}_2)_3(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_8]$ ジオキソオクタアクオトリオキザラトネプツニル(V)・アンモニウム

【製法】約0.24 M NpO_2NO_3 溶液約4 mlを水で8 mlに希釈し、0.25 M シュウ酸アンモニウム溶液4 mlを加える。その溶液を室温で静置し、ゆっくりと蒸発させる。約4 mlまで濃縮した段階で、緑色の結晶が生ずる。結晶を減圧濾過し、水で数回洗浄後、空気流で乾燥する⁹⁰⁾。

【性質】結晶構造は空間群 $P6_3/m$ であり、 $a = 1.1382(2)$ 、 $c = 1.1734(2)$ nm、 $Z = 6$ 、 $d_{\text{calc}} = 3.202$ g/cm³である。結晶中には、3つのネプツニル基が互いに1座配位子として陽イオン-陽イオン結合した、ネプツニル基の三角構造が存在する。ネプツニウム周りの酸素多面体構造は7配位で、5方両錐型である。ネプツニル基の $\text{Np} \cdot \text{O}$ 距離は0.1855 nm、赤道面の酸素との平均距離は0.2426 nmである⁹¹⁾。

4. 4. 11 $[\text{NpO}_2(\text{OCC}_2\text{H}_5)(\text{H}_2\text{O})_2]$ ジオキソジアクオプロピオナトネプツニル(V)

【製法】約0.24 M NpO_2NO_3 中性溶液約4 mlを0.5 M プロピオン酸ナトリウム溶液3.0 mlと混合し、約2 mlまでゆっくり加熱濃縮する。蒸発濃縮中に緑色の結晶が生成する。母液の液温が高いうちに素早く濾別すると1水塩が得られるが、この塩は比較的短時間に無定

形化する⁹²⁾。[NpO₂(OCC₂H₅)(H₂O)₂]を得るためには、上記溶液をほぼ乾固するまで湯浴上で濃縮し、少量の水を加え室温(20℃程度)で4日間程度静置する。生じた結晶を素早く濾過し、出来るだけ低温で24時間乾燥する⁹²⁾。

【性質】この化合物の構造は明らかになっていない。電子吸収スペクトルから、構造中に陽イオン-陽イオン結合が含まれていることが確実である。また、ネプツニウム周りの酸素配位数は7である⁹²⁾。

4. 4. 1 2 [(NpO₂(NO₃)(C₁₅H₁₁N₃)(H₂O)] ジオキソアクオジニトラト (ターピリジン) ネプツニウム(V)

【製法】新たに作成した硝酸ネプツニル(V)をエチルアルコールに溶解し、ネプツニウムと当量のターピリジンを含むエチルアルコール溶液を加える。室温で静置しエチルアルコールを自然蒸発させると結晶が得られる⁹³⁾。

【性質】結晶構造は空間群 $P2_1/n$ であり、 $a = 1.1130(3)$ 、 $b = 0.7916(2)$ 、 $c = 1.8324(5)$ nm、 $Z = 4$ である。ネプツニウム周りの多面体構造は5方両錐型である。赤道面に窒素3原子が配位しており、その平均距離は0.2595 nm、赤道面に配位した水と硝酸イオンの酸素との距離は、かなり短くそれぞれ0.2450、及び0.2507 nm である。ネプツニル基の Np・O 距離は、平均で0.1837 nm、O・Np・Oの角度は176.3度である⁹³⁾。

4. 4. 1 3 [Co(NH₃)₆][NpO₂{(OOC)₂C₆H₄}₂]・2H₂O ジオキソビスフタリックネプツニウム(V)・ヘキサアンミンコバルト・2水和物

【製法】0.1 - 0.5 M フタル酸アンモニウムを含む、0.02 - 0.03 M 硝酸ネプツニル(V)溶液に、過剰の0.1 M 塩化ヘキサアンミンコバルト(III) (Co(NH₃)₆Cl₃)を加えると直ちに黄色の薄い板状結晶が生成する⁹⁴⁾。

【性質】結晶構造は単斜晶系に属し、空間群 $P2_1/c$ であり、 $a = 0.7748(2)$ 、 $b = 2.3051(5)$ 、 $c = 1.4608(3)$ nm、 $Z = 4$ 、 $d_{\text{calc}} = 2.034 \text{ g/cm}^3$ である。[NpO₂{(OOC)₂C₆H₄}₂]_n³ⁿ⁻イオン、ヘキサアンミンコバルトイオン及び結晶水の無限鎖からできている。ネプツニウム原子周りの多面体は5方両錐型であり、ネプツニル基の Np・O 平均距離は0.1832 nm、O・Np・Oの角度は176.4度である⁹⁴⁾。フタル酸イオンの1つは2座配位子としてネプツニル基の赤道面に配位し、他の2つは3座配位子として作用している。うち1つは1つのネプツニル基に2座で他のネプツニル基に1座で配位しており、もう1つは1座配位し別のネプツニル基に2座配位して平面を形成している⁹⁴⁾。

4. 4. 1 4 Cs₃NpO₂Cl₄ 塩化セシウムネプツニル(V)

【製法】新たに合成した水酸化ネプツニル(V)を洗浄後、3 M HClに溶解し、CsCl溶液をモル比でネプツニウムの3.4倍量加える。エチルアルコールを加え、沈殿を生成させ、濾過後エチルアルコールで洗浄する⁹⁵⁾。

【性質】結晶構造は $a = 1.544(1)$ 、 $b = 1.278(1)$ 、 $c = 0.7315(6)$ nm、 $Z = 4$ 、 $d_{\text{calc}} = 4.17 \text{ g/cm}^3$ である。ネプツニル基を囲む基本構造は、(NpO₂Cl₄)³⁻イオンから成る単独の歪んだ八面体である。セシウムイオンは八面体の間に位置している⁹⁶⁾。赤道面にはほぼ正方形に位置する4つの塩素原子が配位し、結合距離は Np・Cl₍₁₎ が0.274(3) nm、Np・Cl₍₂₎ が0.277(3) nm である。ネプツニル基の Np・O 距離は1.86(6) nm である⁹⁶⁾。

メスバウアスペクトルには2つの Np 構造(サイト)が観察されている。1つのサイトは、

異性体シフト・14.1 mm/s (NpAl₂ 基準)、1/4eqQ = 20.0 mm/s、もう1つのサイトは異性体シフト・11.8 mm/s (NpAl₂ 基準)、1/4eqQ = 9.9 mm/s である⁹⁵⁾。磁性測定の結果は常磁性で $\mu_{\text{eff}} = 2.94 \mu_B$ である⁹⁵⁾。

4. 4. 1 5 CsNpO₂Cl₂(H₂O) ジオキソアクオジクロネプツニウム(V)セシウム

【製法】 新たに作成した Cs₃NpO₂Cl₄ (4.4.14 参照) 0.37 g をエチルアルコール約 15 ml に浸し、11.7 M HCl (約 2 ml) をゆっくり滴下し完全に溶解する。その溶液に更に蒸留水 3 ml を加えると、溶液は黄色がかかった緑から青緑色に変わる。栓付きの秤量瓶に入れ 4 8 時間放置すると、緑色の針状結晶が得られる。結晶はエチルアルコールとエチルエーテルで洗浄する⁹⁷⁾。

【性質】 結晶構造は単斜晶系に属し、空間群 $P2_1/n$ であり、 $a = 1.171(2)$ 、 $b = 0.699(2)$ 、 $c = 0.876(2)$ nm、 $Z = 4$ 、 $d_{\text{calc}} = 4.554 \text{ g/cm}^3$ である。[NpO₂Cl₂(H₂O)]_nⁿ⁺ イオン、Cs イオンの無限鎖からできている。ネプツニウム原子周りの多面体は少し歪んだ 5 方両錐型である。ネプツニル基の Np-O 平均距離は 0.181(3) nm、O-Np-O の角度は 176(2) 度である。赤道面に水分子 1 つと 4 つの塩素原子が配位し、2 つの塩素原子と他の無限鎖に属する水分子との間に Cs⁺ イオンが存在し、2 つの無限鎖を連結している⁹⁷⁾。

4. 4. 1 6 (NpO₂)₂(NO₃)₂ · 5H₂O 硝酸ネプツニル(V)

【製法】 硝酸ネプツニル(V)は、5 価ネプツニウムの貯蔵溶液 (4.1 参照) をゆっくり濃縮することにより得ることができる。しかし、単結晶解析用結晶は、硝酸ネプツニル(V)と硝酸ランタン(III)をモル比 1 : 3 の割合で含む溶液をゆっくり等温 (室温) 蒸発させることにより得た⁹⁸⁾。

【性質】 結晶構造は三斜晶系に属し、空間群 $P1$ であり、 $a = 0.8202(1)$ 、 $b = 0.8334(1)$ 、 $c = 1.0327(2)$ nm、 $Z = 2$ 、 $d_{\text{calc}} = 3.88 \text{ g/cm}^3$ である⁹⁸⁾。[Np(1)O₂Np(2)O₂(NO₃)₂(H₂O)₄]_n の無限鎖が (010) 面に沿って存在し、陽イオン-陽イオン結合により連結されている。結晶学的に異なる 2 つのサイトが存在し、Np(1)O₂⁺ のネプツニウム原子周りの多面体は 5 方両錐型であり、Np(2)O₂⁺ のネプツニウム原子周りは 6 方両錐型である。ネプツニル基(1)の Np(1)-O 平均距離は 0.1837(3) nm、O-Np(1)-O の角度は 177.8(1) 度であり、ネプツニル基(2)のネプツニル基(1)へ配位している Np(2)-O 距離は 0.1846(2) nm、もう一方は 0.1812(3) nm とこの場合も配位している側が長くなっている。O-Np(2)-O の角度は 178.1(1) 度である。ネプツニル基(1)の赤道面には 4 水分子とネプツニル基(2)の酸素が配位し、ネプツニル基(2)の赤道面には 2 つの硝酸基が 2 座配位し、さらに 2 つのネプツニル基(1)の酸素が配位している⁹⁸⁾。

メスバウアスペクトルの測定結果でも、2 つのネプツニウムサイトが明瞭に区別されている。メスバウアパラメータは 5 方両錐型サイトが、異性体シフト・17.9(1) mm/s (NpAl₂ 基準)、四極子分裂 86.5(5) mm/s、磁気分裂 510.6(4) T であり、6 方両錐型サイトが、異性体シフト・13.9(1) mm/s (NpAl₂ 基準)、四極子分裂 81.8(6) mm/s、磁気分裂 504.0(4) T である⁹⁹⁾。

4. 4. 1 7 [NpO₂{OC(NH₂)₂}]₅ClO₄ · H₂O 及び [NpO₂Cl{OC(NH₂)₂}]₄ ジオキソペンタウレアネプツニウム(V)過塩素酸 1 水和物及びジオキソクロロテトラウレアネプツニウム(V)

【製法】 [NpO₂{OC(NH₂)₂}]₅ClO₄ · H₂O は、0.145 M NpO₂ClO₄ 溶液 0.5 ml に 2 M 尿

素溶液 0.25 ml を加え、穏やかに乾固するまで加熱する。残査を 0.8 ml のエチルアルコールで溶解し、冷蔵庫中に開放状態で放置すると大きな透明な結晶として得られる¹⁰⁰⁾。

$[\text{NpO}_2\text{Cl}(\text{OC}(\text{NH}_2)_2)_4]$ は、0.15 M NpO_2Cl 溶液 1 ml に 2 M 尿素溶液 0.4 ml と 1 M HCl 溶液 0.05 ml を加える。得られた溶液を空气中で蒸発させ、残査を穏やかに加熱してメチルアルコールに溶解した後、ゆっくりと溶液を蒸発させると大きな暗緑色でプリズム状の結晶が得られる¹⁰⁰⁾。

【性質】 $[\text{NpO}_2\{\text{OC}(\text{NH}_2)_2\}_5]\text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ は、結晶構造が三斜晶系に属し、空間群 $P1$ であり、 $a = 0.9134(2)$ 、 $b = 1.07484(2)$ 、 $c = 1.1762(2)$ nm、 $Z = 2$ 、 $d_{\text{calc}} = 2.168 \text{ g/cm}^3$ である。 $\{\text{NpO}_2\{\text{OC}(\text{NH}_2)_2\}_5\}^+$ イオンと ClO_4^- イオン及び結晶水で構成されている。ネプツニウム周りの酸素多面体構造は 5 方両錐型であり、5 つの尿素が赤道面に配位している。ネプツニル基の $\text{Np} - \text{O}$ 平均距離は 0.1848 nm、赤道面の $\text{Np} - \text{O}$ 平均距離は 0.2454 nm である¹⁰⁰⁾。

$[\text{NpO}_2\text{Cl}(\text{OC}(\text{NH}_2)_2)_4]$ は、結晶構造が単斜晶系に属し、空間群 $C2/c$ であり、 $a = 1.0448(5)$ 、 $b = 1.2166(6)$ 、 $c = 1.1596(6)$ nm、 $Z = 4$ 、 $d_{\text{calc}} = 2.484 \text{ g/cm}^3$ である。ネプツニウム周りの多面体構造は 5 方両錐型であり、4 つの尿素からの酸素と塩素原子が赤道面に配位している。ネプツニル基の $\text{Np} - \text{O}$ 平均距離は 0.1819 nm であり、ネプツニル基は曲がっていない ($\text{O} - \text{Np} - \text{O}$ は 180 度)。赤道面の $\text{Np} - \text{O}$ 距離は 0.2459 – 0.2495 nm であり、 $\text{Np} - \text{Cl}$ 距離は 0.2849 nm である¹⁰⁰⁾。

4. 4. 18 $\text{Cs}_2\text{NpO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3$ 三酢酸セシウムネプツニル(V)

【製法】 新たに作成した水酸化ネプツニル(V)を 1 ~ 2 M 酢酸溶液に溶解し、酢酸セシウムで飽和させると、細かい草緑色 (grass green) の結晶が得られる。1 ~ 1.5 mm の長さの結晶を得るためには、作成した細かい結晶を酢酸セシウムの 12・15 % 溶液に溶解し、ゆっくり蒸発させると得ることができる¹⁰¹⁾。

【性質】 この化合物はアルコール及びアセトンに不溶である。結晶構造は単斜晶系に属し、空間群 $B2/b$ であり、 $a = 1.0542(5)$ 、 $b = 1.2416(5)$ 、 $c = 1.1007(5)$ nm、 $Z = 4$ 、 $d_{\text{calc}} = 3.93 \text{ g/cm}^3$ である。ネプツニウム周りの多面体構造は 6 方両錐型であり、3 つの酢酸基からの 6 つの酸素が赤道面に配位している。ネプツニル基の $\text{Np} - \text{O}$ 平均距離は 0.1834(5) nm であり、 $\text{O} - \text{Np} - \text{O}$ の角度は 177.9 度である。赤道面の $\text{Np} - \text{O}$ 平均距離は 0.2565 nm である¹⁰¹⁾。

4. 4. 19 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{H}_8\text{O}_3[\text{NpO}_2(\text{SO}_4)_3]$ 硫酸ネプツニル(V)のヘキサアンミンコバルト(III)塩

【製法】 この化合物は、5 価のネプツニルと当量のヘキサアンミンコバルト(III)を含む、約 1 M 硫酸リチウム (Li_2SO_4) 溶液 (ネプツニウム初期濃度が約 5×10^{-3} M 程度になるよう調整する) を、濃硫酸デシケータ中で非常にゆっくり蒸発させることにより得られる¹⁰²⁾。

【性質】 この化合物は $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{NpO}_2(\text{SO}_4)(\text{HSO}_4)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ と表すことができる。しかし、無配位を示す延びた $\text{S} - \text{O}$ 結合を見いだし得なかったため、 HSO_4^- は存在せず、 $\text{O} - \text{O} - \text{O}$ の角度が 127.2 度の H_8O_3^+ イオン、 $[\text{NpO}_2(\text{SO}_4)_3]^{2-}$ 量体と $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ イオンとから構成されていると考えられる。ネプツニル基の $\text{Np} - \text{O}$ 距離は 0.1818(6) と 0.1840(6) nm、ネプツニウム周りの多面体は 5 方両錐型である。赤道面の $\text{Np} - \text{O}$ 距離は 0.2397 から 0.2566 nm まで変化し、1 座配位している硫酸根は短い結合距離を取り、2 座配位しているものは

長く平均は 0.248 nm である。 $[\text{NpO}_2(\text{SO}_4)_3]_2^{10-}$ 2 量体中の Np - Np 距離は 0.6031 nm である¹⁰²⁾。

4. 4. 2 0 $\text{CsNpO}_2(\text{CrO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ クロム酸セシウムネプツニル(V)・1水和物

【製法】 0.05 M の硝酸ネプツニル(V) 溶液に、クロム酸セシウム (Cs_2CrO_4) を約 0.5 M に成るよう加えた溶液を、数時間冷却することにより得ることができる¹⁰³⁾。

【性質】 結晶構造は空間群 $P2_1$ であり、 $a = 0.6887(1)$ 、 $b = 0.7378(1)$ 、 $c = 0.7566(1)$ nm、 $Z = 2$ である。ネプツニウム周りの多面体構造は 5 方両錐型であり、4 つのクロム酸基からの 5 つの酸素が赤道面に配位している。ネプツニル基の Np - O 平均距離は 0.1819 nm であり、O - Np - O の角度は 178.2 度である。赤道面の Np - O 平均距離は 0.248 nm である。各クロム酸基はそれぞれ 4 つのネプツニル基に配位しており、各多面体は 2 つの稜を共有している。Np - Np 距離は 0.4083 nm である¹⁰³⁾。

4. 4. 2 1 $\text{Cs}_4[(\text{NpO}_2)_3\text{Cl}_6(\text{NO}_3)_2\text{H}_2\text{O}]$ ジオキソアクオクロロニトратネプツニウム(V)セシウム塩

【製法】 1.8 M HCl 溶液、蒸留水及びエチルアルコールを 1:2:4 の割合で混合し、ネプツニウム量よりやや過剰の CsNO_3 と CsCl を溶解後、新たに作製した水酸化ネプツニウム(V)を加える。直ちに細かい結晶を生ずる¹⁰⁴⁾。この論文には他にこの化合物の 2 通りの合成法が報告されているが省略する。さらにこの論文には、 $\text{Cs}_2[\text{NpO}_2\text{Cl}_4]$ の合成法も紹介されている。

【性質】 結晶構造は斜方晶系に属し、空間群 $Cmc2_1$ であり、 $a = 1.960(5)$ 、 $b = 1.326(4)$ 、 $c = 0.854(2)$ nm、 $Z = 4$ 、 $d_{\text{calc}} = 4.91 \text{ g/cm}^3$ である¹⁰⁵⁾。 $[\text{Np}(1)\text{O}_2\text{Cl}_4\text{Np}(2)\text{O}_2\text{Cl}_2(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]_{n^{4n-}}$ の無限鎖が [010] 面に沿って存在し、この無限鎖の間にセシウムイオンの 2 重の層がある。ポリマーを成している錯イオンには、結晶学的に異なる 2 つのサイトが存在する。 $\text{Np}(1)\text{O}_2^+$ のネプツニウム原子周りの多面体は 5 方両錐型であり、4 塩素原子と $\text{Np}(2)\text{O}_2^+$ の酸素が配位している。 $\text{Np}(2)\text{O}_2^+$ のネプツニウム原子周りも 5 方両錐型であり、硝酸イオン、2 塩素原子及び水分子が配位している。 $\text{Np}(2)\text{O}_2^+$ はお互いに塩素-塩素エッジを共有したポリマーとなっており、 $\text{Np}(1)\text{O}_2^+$ は $\text{Np}(2)\text{O}_2^+$ が構成するポリマーの 1 つおきに両側に $\text{Np}(2)\text{O}_2^+$ を結合し、平面を構成している。ネプツニル基(1)の Np(1) - O 平均距離は 0.180(3) nm、O - Np(1) - O の角度は 178(2) 度であり、ネプツニル基(2)の Np(2) - O 距離は両方とも 0.185(4) nm、O - Np(2) - O の角度は 173(3) 度でかなり曲がっている¹⁰⁵⁾。

4. 4. 2 2 $\text{NpO}_2\text{ClO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 過塩素酸ネプツニル(V)・4水和物

【製法】 まず、氷で冷却した 4 価ネプツニウムを含む約 2 M 硝酸溶液から Np(IV)の過酸化物を、過剰な過酸化水素を加えることにより作製する。少量の冷却した水で洗浄し、空気流で乾燥後、100 ~ 110 °C で 1 ~ 1.5 時間保持すると 5 価ネプツニウム水酸化物に変化する。この過程で硝酸は完全に除去できる。作製した 5 価ネプツニウム水酸化物を希過塩素酸に注意深く溶解しほぼ中性の溶液とする¹⁰⁶⁾。溶液をゆっくりと濃縮すると (冷却状態で) 単結晶が得られる¹⁰⁷⁾。

【性質】 文献 106 には 6 水塩と報告されているが、4 水塩である¹⁰⁷⁾。吸湿性が高いため吸着水により、重量分析に誤差を生じたためである。

結晶構造は単斜晶系に属し、空間群 $P2_1$ であり、 $a = 0.8252(3)$ 、 $b = 0.5736(2)$ 、 $c =$

0.9786(3) nm、 $Z = 2$ 、 $d_{\text{calc}} = 3.20 \text{ g/cm}^3$ である¹⁰⁷⁾。(001)面に沿って、陽イオンと陰イオンの層が列んでいる。陽イオン層は $[\text{NpO}_2(\text{H}_2\text{O})_4]_{n^{n+}}$ であり、各ネプツニル基は単座配位子として互いに他のネプツニル基に配位し、(010)面に沿って平行するジグザグな鎖を形成している。従って、ネプツニウム周りは4水分子からの酸素と他のネプツニルからの酸素が赤道面に配位した5方両錐型である。ネプツニル基のNp-O距離は、配位している側が0.1860(7) nm、他方が0.1810(8) nmである。赤道面のNp-O距離はネプツニル基からの酸素が一番近く0.2396(8) nm、水分子は0.2460(9) ~ 0.2503(7) nmに分布している¹⁰⁷⁾。

4. 4. 2 3 $[\text{NpO}_2(\text{PO}(\text{C}_6\text{H}_5)_4)]\text{ClO}_4$ ジオキソテトラキス(トリフェニールフォスフィンオキサイド)ネプツニウム(V)・過塩素酸塩

【製法】 0.2 M NpO_2ClO_4 メタノール溶液に、0.5 M トリフェニールフォスフィンオキサイド (tpo) メタノール溶液を、モル比で1 : 5 (Np:tpo) になるよう加える。混合液を空气中に静置し、ゆっくりと蒸発させると、数日以内に大きなプリズム状の淡青色の結晶を得る¹⁸⁾ (3.3.2 で一度引用している)。

【性質】 結晶構造は三斜晶系に属し、空間群 $P1$ であり、 $a = 0.9140(2)$ 、 $b = 1.3528(3)$ 、 $c = 1.3918(3)$ nm、 $Z = 1$ 、 $d_{\text{calc}} = 1.521 \text{ g/cm}^3$ である¹⁸⁾。 $[\text{NpO}_2(\text{PO}(\text{C}_6\text{H}_5)_4)]^+$ イオンと ClO_4^- イオンから成っている。陽イオンの中心のネプツニル基は赤道面が4つの tpo に囲まれた6配位の複ピラミッド型である。ネプツニル基のNp-O距離は0.1797(2) nmであり、O-Np-Oの角度は180度である。赤道面のNp-O距離は0.2434(2) と0.2442(2) nmの2種類である¹⁸⁾。

4. 4. 2 4 $[\text{NpO}_2([\text{18-Crown-6}])]\text{ClO}_4$ ネプツニル(V)・クラウンエーテル[18]Crown-6]包摂化合物

【製法】 ネプツニル(VI)を含む1 M 過塩素酸溶液に、当量のクラウンエーテル[18-Crown-6]を加え攪拌すると、ネプツニル(VI)はネプツニル(V)に還元され、ネプツニル(V)の包摂化合物が得られる。この還元過程は、たとえオゾンが存在しても確実に起こる。ネプツニル(V)を含む1 M 過塩素酸溶液から出発しても、ほぼ定量的に化合物を得ることができる¹⁰⁸⁾。

【性質】 結晶構造は空間群 $I4_1/a$ であり、 $a = 1.0686(1)$ 、 $b = 1.0686(1)$ 、 $c = 1.6771(1)$ nm、 $Z = 4$ 、 $d_{\text{calc}} = 2.195 \text{ g/cm}^3$ である¹⁰⁸⁾。 $(\text{NpO}_2)^+$ は完全にクラウンエーテルに内包された $[\text{NpO}_2([\text{18-Crown-6}])]^+$ イオンを成し、 ClO_4^- イオンとイオン結合している。ネプツニル基の赤道面にクラウンエーテルの6つの酸素が配位した6方両錐型であり、ネプツニル基のNp-O距離は0.1800(5) nm、赤道面のNp-O平均距離は0.2594(10) nmとかなり長い結合距離である¹⁰⁸⁾。

4. 4. 2 5 $(\text{NpO}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ シュウ酸ネプツニル(V)・6水和物

【製法】 少量の1 M HClに水酸化ネプツニル(V)を溶解し、シュウ酸で飽和したt-ブチルアルコールを加えると淡緑色の結晶を生ずる(但しこの論文では4水塩であると報告されている)¹⁰⁹⁾。単結晶解析用には硝酸ネプツニル(V)の溶液とシュウ酸アンモニウムの溶液をシリカゲルを隔てて数日間相互拡散させ、透明な緑色結晶を得て用いた¹¹⁰⁾。

【性質】 結晶構造は単斜晶系に属し、空間群 $P2_1/n$ であり、 $a = 1.0507(3)$ 、 $b = 0.5991(1)$ 、 $c = 1.0451(3)$ nm、 $Z = 2$ 、 $d_{\text{calc}} = 2.3.72 \text{ g/cm}^3$ である¹¹⁰⁾。 $[(\text{NpO}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_4]_n$ から成

る中性の分子層が(101-)面に沿って広がっており、層間に結晶水が位置し、配位水と三次元的に水素結合している。ネプツニル基の赤道面には2座配位子のシュウ酸基と2つの水分子及び他のネプツニル基の酸素が配位し歪んだ5方両錐型をしている。ネプツニル基のNp・O距離は、配位している側が0.1858(5) nm、他方が0.1830(5) nmである。赤道面のNp・O距離はネプツニル基からの酸素が一番近く0.2392(5) nm、水分子は0.2437(6)と0.2487(6) nm、シュウ酸基の酸素との距離は0.2467(5)と0.2482(4) nmである¹¹⁰⁾。

4水塩として記述されている化合物については、メタ磁性を示すことが報告されている。また、メスバウアスペクトルについても、異性体シフトが -20 ± 1 mm/s、四極子分裂(1/4eqQ)が 23 ± 1 mm/s、磁気分裂($g_0 \mu_n^{\text{Heff}}$)が 100 ± 2 mm/sと報告されている¹⁰⁹⁾。

4. 4. 26 NpO₂Cl・H₂O 塩化ネプツニル(V)・1水和物

【製法】 4.4.22に示したと同様にして作製した水酸化ネプツニル(V)を塩酸に溶解し、ゆっくり蒸発濃縮すると無定形の塩化物を得ることができる¹⁰⁶⁾。単結晶は、無定形の塩化物に溶けきらない程度の水を加え、パイレックスガラスアンプルに入れ、120-150℃に2~4時間加熱する水熱法を用いて得ることができる^{106,111)}。

【性質】 結晶構造は単斜晶系に属し、空間群 $P2_1/c$ であり、 $a = 0.5811(1)$ 、 $b = 1.3297(2)$ 、 $c = 1.0727(2)$ nm、 $Z = 8$ 、 $d_{\text{calc}} = 5.17$ g/cm³である¹¹¹⁾。この結晶は単位格子当たりに、結晶学的に異なる2つのサイトを持つやや複雑な構造をもっている。全てのネプツニル基が2座配位子として互いに陽イオン-陽イオン結合を形成し、(010)面に平行にネットワークを構成している。ネプツニル(1)基のNp・O距離は0.183(1)と0.184(1) nmであり、O・Np・Oの角度は175.0(5)度である。ネプツニル(2)基のNp・O距離は0.183(1)と0.185(1) nmであり、O・Np・Oの角度は177.3(5)度である。ネプツニル(1)基の赤道面には他のネプツニル基の酸素2つの他に、2配位水と塩素原子1つが配位しており、ネプツニル(2)基は他のネプツニル基の酸素2つの他に、塩素原子3つが配位している。ネプツニル(1)基の結合距離はNp・Clが0.2884(4) nm、他のネプツニル基からの酸素が0.236(1)と0.250(1) nm、配位水の酸素が0.249(1)と0.250(1) nmであり、ネプツニル(2)基の結合距離はNp・Clが0.2829(4) ~ 0.2849 nm、他のネプツニル基からの酸素が0.240(1)と0.242(1) nmである¹¹¹⁾。

4. 4. 27 (NpO₂)₂SO₄・H₂O 硫酸ネプツニル(V)・1水和物

【製法】 結晶成長時の希硫酸の濃度、ネプツニウムの濃度及び反応させる温度と時間により結晶水の数は一から六まで変化する。しかし、ほぼ中性の硫酸ネプツニル(V)の溶液を沸騰湯浴上で濃縮した時得られる結晶は4水塩である¹¹²⁾。一水塩の単結晶は、0.1-0.3 M 5価ネプツニウムを含む0.05 M 硫酸溶液を、石英管に封入し、350~400℃に加熱することにより得ることができる¹¹³⁾ (この場合少し水を入れたハーメチックシール付きスチール缶にアンプルを入れ、外圧をアンプル内とほぼ同じにして、破裂を防ぐ工夫を凝らすこと¹¹²⁾)。

【性質】 結晶構造は空間群 $Pnma$ であり、 $a = 1.5790(4)$ 、 $b = 0.6932(2)$ 、 $c = 0.6714(2)$ nm、 $Z = 4$ 、 $d_{\text{calc}} = 5.88$ g/cm³である¹¹³⁾。この結晶も単位格子当たりに、結晶学的に異なる2つのサイトを持つやや複雑な構造をもっている。4.4.26の塩化物と同様に、全てのネプツニル基が2座配位子として互いに陽イオン-陽イオン結合を形成している。ネプツニル(1)基とネプツニル(2)基は多面体構造が異なり、前者は5方両錐型であるが、後者は変則の

6 配位構造である。ネプツニル(1)基の $\text{Np} \cdot \text{O}$ 距離は 0.1853(9) と 0.1848(9) nm であり、 $\text{O} \cdot \text{Np} \cdot \text{O}$ の角度は 174.5(4) 度である。ネプツニル(2)基の $\text{Np} \cdot \text{O}$ 距離は共に 0.1874(6) nm であり、 $\text{O} \cdot \text{Np} \cdot \text{O}$ の角度は 176.7(3) 度である。ネプツニル(1)基の赤道面には他のネプツニル基の酸素 2 つの他に、一座配位子の 3 つの硫酸イオンが配位しており、ネプツニル(2)基は他のネプツニル基の酸素 2 つの他に、一座配位の硫酸イオンと 2 座配位の硫酸イオンが 1 つずつ及び配位水が配位している。ネプツニル(1)基との結合距離は他のネプツニル基からの酸素が共に 0.2466(6) nm、硫酸イオンの酸素が 0.2413(7) - 0.2442(9) nm であり、ネプツニル(2)基の結合距離は他のネプツニル基からの酸素が 0.2354(8) と 0.2406(9) nm、2 座配位の硫酸イオンが共に 0.2772(8) nm、1 座配位の硫酸イオンが 0.2405(9) nm、配位水が 0.2378(10) nm である¹¹³⁾。

4. 4. 2 8 $\text{Cs}_7(\text{Np}^{\text{V}}\text{O}_2)(\text{Np}^{\text{VI}}\text{O}_2)_2\text{Cl}_{12}$ セシウムネプツニル(V,VI 混合原子価)塩化物

【製法】 水酸化ネプツニル(V) 0.25 mmol を、当量の CsCl を含むエチルアルコール 3 ml に溶解し、これに HCl 1 ml を添加する。板状の黄緑色結晶が生ずるまで蒸発させ、氷で冷却したエチルアルコールで洗浄後、空気乾燥する^{114,115)}。

【性質】 この化合物は 5 価と 6 価のネプツニルを 1 : 2 の割合で含んでいる。5 価と 6 価のネプツニルが同時に存在することは、 $\text{Cs}_3\text{NpO}_2\text{Cl}_4$ と $\text{Cs}_2\text{NpO}_2\text{Cl}_4$ の赤外線スペクトル及び電子吸収スペクトルの比較から確認した¹¹⁴⁾。

結晶構造は立方晶系に属し、空間群 $I4-3d$ であり、 $a = 1.5084(4)$ nm、 $Z = 4$ 、 $d_{\text{calc}} = 4.18$ g/cm^3 である¹¹⁵⁾。 $\text{Cs}_7(\text{NpO}_2)_3\text{Cl}_{12}$ と表すことができるが、5 価と 6 価のネプツニルが含まれないと電氣的に中性にならない。 Cs^+ と $[\text{NpO}_2\text{Cl}_4]^{n-}$ で構成されているが、全てのネプツニル基は結晶学的には等価であり、5 価と 6 価のネプツニルを特定することはできない。ネプツニル基の $\text{Np} \cdot \text{O}$ 距離は共に 0.1790(15) nm であり、 $\text{O} \cdot \text{Np} \cdot \text{O}$ の角度は 180.0 度である。赤道面の 4 塩素原子までの距離は 0.2685(5) nm である¹¹⁵⁾。

4. 5 6 価のネプツニウム化合物

6 価ネプツニウムの化合物はほとんど例外なく 6 価ウラン化合物と同じ構造をしている。合成法も 6 価ウランに適用された方法で合成できることが多い。従って、6 価ウラン化合物と同一論文で報告されているものも多く、本章に 6 価ウラン化合物 (3. 3 章) で引用した文献を再引用したものも多い。一方、ウランと異なり、ネプツニウムにはより安定な 5 価の状態が存在するため、同じ条件で実験しても 5 価に還元されてしまい失敗することがあるので注意を要する。4.4.23 及び 4.4.24 に述べた化合物がその典型例である。

4. 5. 1 NpO_2CO_3 炭酸ネプツニル(VI)

【製法】 0.1 M 硝酸ネプツニルの溶液に固体の LiCO_3 を加え、pH 5 にすると黄褐緑 (tan-green) 色の結晶が得られる¹¹⁶⁾。pH を 6 以上にあげると $\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ 等の錯イオンを生じたり、水酸化物の沈殿を伴うようになるので注意が必要である。

【性質】 X線解析の結果は炭酸ウラン(VI) (3.3.21 参照) と同型であることを示し、結晶構造は斜方晶系に属し、空間群 $Pmmn$ であり、 $a = 0.482(1)$ 、 $b = 0.917(5)$ 、 $c = 0.424(2)$ nm である¹¹⁶⁾。メスバウアスペクトル測定結果は、異性体シフトが $-35.5(2)$ mm/s (NpAl_2 基準)、四極子分裂 (e^2qQ) が 231(1) mm/s、非対称パラメータ (η) が 0.21(1) である¹¹⁶⁾。

(この文献中に、 NpO_2CO_3 は加熱により、 Np_3O_8 を経て、 NpO_2 に変化するとの記述があるが、現在では Np_3O_8 の存在は否定され、 Np_2O_5 が中間安定生成物と結論されている。こ

れにより最も安定な固相中のウラン、ネプツニウム及びプルトニウムの酸化状態は、ウランが6価、ネプツニウムが5価、プルトニウムが4価であることも確立された¹¹⁷⁾。

4. 5. 2 $K_4NpO_2(CO_3)_3$ 炭酸カリウムネプツニル(VI)

【製法】 5 ml の飽和炭酸カリウム溶液と 0.01 M ネプツニル(VI)を含む 0.5 M 炭酸カリウム溶液を、ゆっくりと拡散させつつ反応させると、3 日程度後に X 線解析に適す程度の単結晶を得ることができる¹¹⁸⁾。

【性質】 結晶構造は単斜晶系に属し、空間群 $C2/c$ であり、 $a = 1.0214$ 、 $b = 0.9177$ 、 $c = 1.2182$ nm である¹¹⁸⁾。ネプツニル基の Np-O 距離は 0.1776(4) nm である。ネプツニル基の赤道面に炭酸基が 2 座配位子として 3 つ配位した $[NpO_2(CO_3)_3]^{4-}$ イオンと、カリウムイオンがイオン結合している¹¹⁸⁾。

4. 5. 3 $[NpO_2\{OP(C_6H_5)_3\}_2](NO_3)_2$ ジニトラトジオキソビス(トリフェニールフォスフィンオキサイド)ネプツニウム(VI)

【製法】 新たに作成した硝酸ネプツニル(VI) ($NpO_2(NO_3)_2$) 0.5 mmol を 5 ml の 1 mmol トリフェニールフォスフィンオキサイド (tppo) を含むアセトン溶液に加え、自然濃縮すると結晶が得られる¹⁶⁾。(3.3.1 で述べたウラン化合物とほぼ同じ製法である。但し、文献 16 には“アセトン溶液を準備し、メチルアルコールを蒸発する”と記述されているが、ミスプリントと解釈した。)

【性質】 結晶構造はウラン化合物と同型であり、単斜晶系で空間群 $P2_1/c$ 、 $a = 1.1038(5)$ 、 $b = 1.8838(7)$ 、 $c = 1.0897(4)$ nm、 $Z = 2$ 、 $d_{calc} = 1.78$ g/cm³ である¹⁶⁾。ネプツニル周りの多面体は少し歪んだ 6 方両錐型であり、2 座配位の硝酸イオンが 2 つと 1 座配位の tppo が 2 つ赤道面に配位している。ネプツニル基の Np-O 距離は 0.1739(10) nm であり、赤道面の酸素との結合距離は、tppo が 0.2633(8) nm、硝酸イオンが 0.2525(9) nm である¹⁶⁾。

4. 5. 4 $[NpO_2(C_5H_7O_2)_2(C_5H_5N)]$ ジオキソビス(ペンタン-2,4 ジオナト)ピリジンネプツニウム(VI)

【製法】 新たに準備した硝酸ネプツニル(VI)約 0.25 mmol をメチルアルコールに溶解し、2 倍量のアセチルアセトン (acac) を含むメチルアルコール溶液と混合した後、当量のピリジン (py) を滴下することにより得られる¹¹⁹⁾。(溶液量を適切に選択しないと自然濃縮が必要となり、この方法ではネプツニウムは 2~3 時間で 5 価に還元されてしまう。筆者の体験では、アセトニトリルに溶かした溶液にやや過剰のアセチルアセトンとピリジンを直接加えると、自然濃縮法でも茶褐色粉末結晶 $[NpO_2(acac)_2(py)]$ を得ることができる¹²⁰⁾。)

【性質】 結晶構造はウラン化合物 (3.3.3 参照) と同型であり、斜方晶系で空間群 $Fdd2$ 、 $a = 2.9617(5)$ 、 $b = 1.1406(2)$ 、 $c = 1.0595(4)$ nm、 $Z = 8$ 、 $d_{calc} = 2.03$ g/cm³ である¹¹⁹⁾。ネプツニルの赤道面には 2 つの acac が 2 座配位子として、1 つの py が窒素原子で配位している。2 ネプツニル基の Np-O 距離は 0.178(2) nm であり、赤道面の 2 座配位の acac 酸素との結合距離は 0.233(2) と 0.237(2) nm、py 窒素との結合距離は 0.256(1) nm である¹¹⁹⁾。

メスバウアスペクトルが測定され、四極子分裂と磁気分裂による 16 本の吸収線が観察された。異性体シフトは $-40.5(1)$ mm/s である。この異性体シフト値を、6 価ネプツニウム化合物の異性体シフト値と同型の 6 価ウラン化合物のウラニル基の U-O 結合距離との間にある相関に比較すると、文献 20 で報告されている 0.183(1) nm の値は大きすぎると考え

られる。最近、この値に対して同型の6価ウラン化合物の単結晶解析により0.177(1) nmが報告¹²¹⁾されており、この値の方がメスバウアスペクトル測定結果とはよく一致する¹²⁰⁾。また、上記結果¹¹⁹⁾ともよく一致している。

4. 5. 5 Na[NpO₂(CH₃CO₂)₃] トリス(アセタト)ジオキソネプツニウム(VI)・ナトリウム

【製法】 3.3.10に記述したと同様に、硝酸ネプツニル(VI)を5 mmol含む水溶液に、ネプツニウムの3倍量の酢酸ナトリウムを加え、ゆっくり水溶液を蒸発させると結晶が得られる¹²²⁾。

【性質】 立方晶系に属し、空間群は $P2_13$ であり、 $a = 1.0638(4)$ nm, $Z = 4$, $d_{\text{calc}} = 2.59$ g/cm³である¹²²⁾。[NpO₂(CH₃CO₂)₃]⁻イオンは、ネプツニル基の赤道面に酢酸イオンが3つ配位した6方両錐型である。ネプツニル基は真っ直ぐで、Np - O距離は0.1765(7)と0.1786(7) nmであり、酢酸基の酸素との距離は0.2456(12) nmである¹²²⁾。

4. 5. 6 [NpO₂(C₁₀H₈N₂)(CH₃CO₂)₂] ジアセタト(2,2'-ビピリジル)ジオキソネプツニウム(VI)

【製法】 4.5.5に記述した方法で、新たに作製したNa[NpO₂(CH₃CO₂)₃] (0.25 mmol)を含む暖かい水溶液に、2,2'-ビピリジン(0.26 mmol)を含む暖めた水溶液1 mlを加えることにより得られる。結晶はゆっくりと成長する。遠心分離後、上澄み液を除き、冷水で洗浄して、酢酸ナトリウムを除去し、メチルアルコールから再結晶すると単結晶を得ることができる²²⁾。

【性質】 結晶構造はウラン化合物と同型であり、単斜晶系で空間群 $P2_1/n$ 、 $a = 0.7927(1)$ 、 $b = 1.9126(4)$ 、 $c = 1.0604(2)$ nm, $Z = 4$, $d_{\text{calc}} = 2.26$ g/cm³である²²⁾。ネプツニル周りの多面体は少し歪んだ6方両錐型であり、2座配位の酢酸イオンが2つと2座配位の2,2'-ビピリジンが1つ赤道面に配位している。ネプツニル基のNp - O距離は0.1720(10)と0.1737(10) nmであり、赤道面の酢酸イオンの酸素との結合距離は0.2430(9) ~ 0.2476(9) nm、2,2'-ビピリジンの窒素との距離は0.2835(13)と0.2842(13) nmである²²⁾。

4. 5. 7 [(CH₃)₄N]₄[NpO₂(CO₃)₃]・8H₂O 炭酸ネプツニル(VI)テトラメチルアンモニウム・8水和物

【製法】 0.1 M NpO₂(NO₃)₂を含む1 M (CH₃)₄NOH (テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド)水溶液5 mlに溶解し、空気の出入りを制限したテフロン容器に入れ約1年間放置し、水溶液量が2 mlに減少する頃単結晶が得られる¹²³⁾。(この論文の表題には[(CN₃)₄N]₄[NpO₂(CO₃)₃]・8H₂Oとミスタイプされている。)

【性質】 単斜晶系で空間群 $P2_1/n$ 、 $a = 1.0526(3)$ 、 $b = 1.2372(3)$ 、 $c = 2.8523(5)$ nm, $Z = 4$, $d_{\text{calc}} = 1.61$ g/cm³である¹²³⁾。結晶水はネプツニウムの外殻に配位し、[NpO₂(CO₃)₃]・8H₂O]_n⁻イオン層を形成している。ネプツニル周りの多面体は6方両錐型であり、内殻赤道面に2座配位の炭酸イオンが3つ配位して[NpO₂(CO₃)₃]⁴⁻イオンを形成している。ネプツニル基のNp - O距離は0.1774(3)と0.1773(3) nmであり、赤道面の炭酸イオンの酸素との結合距離は0.2400(3) ~ 0.2442(3) nmである¹²³⁾。

4. 5. 8 Cs₂NpO₂Cl₄ セシウム4塩化ネプツニル(VI)

【製法】 ネプツニウムの2当量以上の塩化セシウムを含む濃塩酸に、水酸化ネプツニル

(VI)を加えると、暗黄色の沈殿が得られる。遠心分離後、エチルアルコールで洗浄し、減圧乾燥する¹²⁴⁾。

【性質】 赤外線スペクトルには 800 cm^{-1} に、 $\text{Np}=\text{O}$ の伸縮振動に伴うブロードな吸収が認められ、ネプツニル基が存在することを示している。磁化率の測定結果は $\mu_{\text{eff}} = 2.32\text{ B.M.}$ であり、 $90 \sim 300\text{ K}$ の間で、キュリー・ワイズ則に従った¹²⁴⁾。

4. 5. 9 $\text{NpO}_2(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 0 \sim 1$) 水酸化ネプツニル(VI)の仲間

水酸化ネプツニル(VI)の仲間には、3.3.23 に記述した水酸化ウラニル(VI)ほどではないが多くの結晶形が存在する(3.3.23 では α 及び β 型無水塩のみについて記述した)。ここでは、そのなかの代表的な結晶形をまとめて記述する。

【製法】 新たに作成した硝酸ネプツニル(VI)の水溶液を $70\text{ }^\circ\text{C}$ に加熱し、ピリジンを滴下すると斜方晶系に属する一水塩 ($\text{NpO}_2(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (I)) を得ることができる^{46,125)}。

$\text{NpO}_2(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (I) を空気中で $130\text{ }^\circ\text{C}$ に1時間半程度保つと、 α 型無水塩 ($\alpha\text{-NpO}_2(\text{OH})_2$ (IV)) に変わる^{46,126)}。

硝酸ネプツニル(VI)の水溶液の温度を $100\text{ }^\circ\text{C}$ に上げてピリジンを滴下すると、結晶性の高い β 型無水塩 ($\beta\text{-NpO}_2(\text{OH})_2$ (V)) を得ることができる^{46,125)}。

硝酸ネプツニル(VI)の水溶液を $70\text{ }^\circ\text{C}$ に加熱し、より高い pH にするため LiOH を用いると、六方晶系に属する一水塩 ($\text{NpO}_2(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (II)) を得ることができる^{46,125)}。この際、LiOH の代わりにアンモニア水を用いると、結晶水の一部にアンモニアが取り込まれた六方晶系に属する塩 ($\text{NpO}_2(\text{OH})_2 \cdot x\text{NH}_3 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ (III), $x + y = 1$) を得ることができる^{46,125)}。

5つの化合物の合成法を下表にまとめた。

【性質】 6価のウランやネプツニウムの水酸化物が多くの結晶形を示すのは、 MO_2^{2+} ($\text{M} = \text{U}$ または Np) が両性を示すのが原因の1つである。すなわち、酸性領域では MO_2^{2+} であるが、アルカリ性領域になると MO_4^{2-} となる傾向があるためである¹²⁷⁾。

6価ネプツニウム水酸化物中には、ネプツニル基 (NpO_2^{2+}) が存在することが、赤外線スペクトル¹²⁷⁾ 及びメスバウアスペクトル^{128,129)} で確かめられており、 $\text{NpO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ と表現するのは適切ではない。

無水水酸化ネプツニル(VI)の単結晶構造解析は行われていないが、3.3.23 で述べた無水水酸化ウラニル(VI)の構造と同じであることが分かっている^{125,126)}。但し、 $\beta\text{-NpO}_2(\text{OH})_2$ はウランの場合のように低温に冷却しても α 型へは変化しないこと¹²⁵⁾、及び α 型無水塩は水溶液系から直接合成ができていないこと¹²⁶⁾ は特筆しておく意義がある。ウラン6価とネプツニウム6価はいろいろの点で類似しているが、このように顕著な違いを見せる場合も時折見いだされている。斜方晶系及び六方晶系の一水塩に関しても、ウランの対応する水酸化物の構造が参考になるはずであるが、ウランに関しても未だ詳細な解析は行われていない。

なお、次表に示した化合物 (I) から (V) について、メスバウアスペクトル解析結果が報告されているが、ここでは記述を省略する^{125,126)}。

水酸化ネプツニル(VI)の合成法まとめ

化合物名	試薬等	反応温度	結晶系	特徴	文献
$\text{NpO}_2(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (I)	ピリジン	70 °C	斜方晶系	—	46,125
$\text{NpO}_2(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (II)	LiOH	70 °C	六方晶系	—	46,125
$\text{NpO}_2(\text{OH})_2 \cdot x\text{NH}_3 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ (III)	アンモニア 水	70 °C	六方晶系	$x + y = 1$	46,125
$\alpha\text{-NpO}_2(\text{OH})_2$ (IV)	(II)の加熱	130 °C	斜方晶系	溶液系合成不可	46,126
$\beta\text{-NpO}_2(\text{OH})_2$ (V)	ピリジン	100 °C	斜方晶系	結晶性が高い	46,125

4. 5. 10 $\text{NpO}_2(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ シュウ酸ネプツニル・3水和物

【製法】 LiOH を用いて新たに作成した水酸化ネプツニル(VI)を硝酸に溶解し、7% シュウ酸溶液を沈殿が生成し始めるまで滴下し、生成した灰緑色の結晶を減圧濾過する。0.2 M 硝酸、エチルアルコール、エチルエーテルの順に洗浄し空気乾燥する¹³⁰⁻¹³²⁾。

【性質】 長期間保管すると部分的に分解し、希硝酸に溶解したとき、シュウ酸ネプツニウム(IV)が不溶成分として残る¹³⁰⁾。

3.3.22 に記述したシュウ酸ウラニル(VI) 3水和物と同じ構造である。単位格子パラメータを6価のウラン、ネプツニウム及びプルトニウムのシュウ酸塩 3水和物について比較すると、アクチノイド収縮に従って小さくなっている。シュウ酸ネプツニル(VI) 3水和物の値は、 $a = 0.5622(6)$, $b = 1.6963(10)$, $c = 0.9405(10)$ nm である¹³¹⁾。

メスバウアスペクトルのパラメータは異性体シフトが $-46.8(5)$ mm/s (NpAl_2 基準)、磁気分裂(H_{eff})が 300 T、四極子分裂(e^2qQ)が 174(3) mm/s である¹³²⁾。

4. 6 ネプツニウムの7価

ネプツニウム7価は N. N. Krot により 1967 年に発見された。ここには、Krot 教授からの私信⁵⁴⁾を基に、ネプツニウム7価の概要を紹介する。

下図に示すように、第7周期の溶液中及び固相中の最も安定な原子価状態は、フランシウム (Fr) の1からウラン (U) の6まで、順次増加している。この規則性を延長すれば、ネプツニウム (Np) に7価が、たとえ不安定であったにしても、存在するであろうと誰でも予測するであろう。この考えに基づく実験的試みにより、ネプツニウム酸塩とプルトニウム酸塩を懸濁させたアルカリ性溶液にオゾンを吹き込むことにより、 Np(VII) と Pu(VII) が容易に生成することを見いだした。後に、 Am(VII) も低温のアルカリ媒体中で生成することを確認した。この発見以後、Krot 教授をはじめ多くの研究室で、 Np(VII) 、 Pu(VII) 及び Am(VII) に関する研究が系統的に進められた⁵⁴⁾。これらの結果は、アクチノイドの7価化合物及び溶液(溶融塩を含む)中での挙動に関する総説として報告されている¹³³⁾。

ネプツニウム7価の生成反応⁵⁴⁾：最も効果的で有効な Np(VII) 生成法は、 Np(VI) または Np(V) の 2-3M LiOH 溶液中でのオゾン酸化である。この方法により容易に、OH⁻以外の陰イオンを含まない Np(VII) 濃度約 30g/l (約 0.12M) のアルカリ溶液を得ることができる。その他には、アルカリ溶液中で、 ClO^- 、 BrO^- 、 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 、 XeO_3 、 XeO_6^{4-} 、 XeF_2 、 MnO_4^- 、 Fe(CN)_6^{3-} 、 IO_4^- 、 Ag^{2+} その他のイオンや試薬で酸化することができる。また、 Np(VI) 溶液を白金あるいはニッケル陽極を用い電解酸化することもできる。酸性溶液中では、 Np(VI) 溶液の白金陽極を用いた電解酸化法で可能である。さらに、アルカリ溶融塩中では、 $\text{Np(VI)} +$

$\text{KClO}_3 \rightarrow \text{Np(VII)} (300\text{ }^\circ\text{C})$, や $\text{Np(VI)} + \text{KBrO}_3 \rightarrow \text{Np(VII)} (250\text{ }^\circ\text{C})$ の反応により酸化できる。Pu(VII)の生成反応はより限定され、Am(VII)は更にまれで、現在までに3方法が見いだされているのみである。原子番号順に7価が顕著に不安定になる原因は、7価と6価の間の酸化還元電位が大きくなるためである。

							8??	
						7?	7?	7?
				6	6	6	6	6
			5	5	5	5	5	5
		4	4	4	4	4	4	4
	3	3	3	3	3	3	3	3
	2							2
1								
Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am

フランシウム以上の元素の原子価状態

7価のネプツニウム化合物概論⁵⁴⁾: 多くの7価ネプツニウム化合物が、アルカリ溶液及び固相反応で合成されている。溶液系から合成されたもので、構造が明らかになっている化合物は次の11種類である。 $\text{Na}_3\text{NpO}_4(\text{OH})_2$, $\text{Na}_3\text{NpO}_4(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_3\text{NpO}_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_3\text{NpO}_4(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cs}_3\text{NpO}_4(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Rb}_3\text{NpO}_4(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, KNpO_4 , CsNpO_4 , $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{NpO}_4(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{LiNp}_2\text{O}_8(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{NaNp}_2\text{O}_8(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。その他溶液系から合成されたものには、 $\text{Ba}_3(\text{NpO}_5)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ba}_3(\text{NpO}_5)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ba}_3(\text{NpO}_5)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}_3(\text{NpO}_5)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, RbNpO_4 , $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{NpO}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{NpO}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{NpO}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{NpO}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaNpO}_4 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$, $\text{LiNpO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{LiNpO}_4 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 等がある。固相反応で合成されたものには、次のような化合物がある。 Li_5NpO_6 , Na_5NpO_6 , $\text{Ba}_2\text{LiNpO}_6$, $\text{Ba}_2\text{NaNpO}_6$, $\text{Ba}_3(\text{NpO}_5)_2$, K_3NpO_5 , Rb_3NpO_5 , Cs_3NpO_5 。

一般式が $\text{M}_3\text{NpO}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ で示される化合物 (ここで、 $\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$) には、 $[\text{NpO}_4(\text{OH})_2]^{3-}$ 陰イオンが、基本構造として含まれている。この陰イオンはほぼ理想的な4方両錐型であり、ネプツニウム原子の上下にOH基が配位し赤道面に4つの酸素が配位した構造をしている。一方、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{LiNp}_2\text{O}_8(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の結晶中には、 $[\text{NpO}_4(\text{OH})_2]^{3-}$ 陰イオンが酸素で連結した構造が含まれている。さらに、 KNpO_4 の結晶構造は BaUO_4 と同型であり、 NpO_2 基が含まれており、赤道面の酸素が連結し平面網を形成している。従って、 MNpO_4 の結晶構造は、過塩素酸や過臭素酸の構造とは大きく異なっており、第7周期元素の7価化合物の構造を理解する上で重要である。

アルカリ性溶液中でネプツニウム7価は、 $[\text{OH}^-] = 0.1 \sim 17\text{ M}$ の範囲で $[\text{NpO}_4(\text{OH})_2]^{3-}$ 陰イオンを形成する。これより低いアルカリ濃度溶液中では、 $[\text{NpO}_4\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}]^{2-}$ や $[\text{NpO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]^-$ 陰イオンを、より高いアルカリ濃度溶液中では、 $[\text{NpO}_5\text{OH}]^{4-}$ や $[\text{NpO}_6]^{5-}$ を形成している。 $[\text{NpO}_4(\text{OH})_2]^{3-}$ 陰イオンは可視領域にブロードな、紫外領域に非常に強い吸収を示す。これがアルカリ溶液中でネプツニウム7価がダークブルーを呈する原因である。

MNpO₄型の化合物の赤外線吸収スペクトルには、500 ~ 730 と 750 ~ 840 cm⁻¹に強い吸収が現れる。前者は -O-Np-O- 鎖の振動に起因しており、後者は NpO₂ 基の非対称伸縮運動に対応している。

多くの7価ネプツニウム化合物のメスバウアスペクトルが研究されている。その結果、7価化合物の3つの形、]NpO₆]⁵⁻、[NpO₄(OH)₂]³⁻、[NpO₄]により異性体シフトと四極子分裂が顕著に異なることが明らかになっている。

4. 7 7 価のネプツニウム化合物

4. 7. 1 [Co(NH₃)₆][NpO₄(OH)₂(H₂O)₂] ヘキサアンミンコバルトジアクアテトラオキシジヒドロキシルネプツニウム(VII)

【製法】 7価ネプツニウムは LiOH 溶液中の6価ネプツニウムを S₂O₈²⁻陰イオンで酸化して準備する。0.5 - 0.7 M LiOH 溶液中 0.05 - 0.1 M K₂S₂O₈ 存在下で、70 ~ 80 °C に約30分加熱すると、定量的に7価に酸化される。しかし、7価ネプツニウムの一部は KNpO₄ または LiNpO₄ の形で沈殿する。生じた沈殿は濃い LiOH 溶液で溶解できる。

[Co(NH₃)₆][NpO₄(OH)₂(H₂O)₂]の合成は、3 mmol の K₂S₂O₈ を含む約 50 ml の LiOH 溶液を約 70 °C に加熱し、これに 0.24M 硝酸ネプツニル(VI)溶液 4.5 ml を加え、混合液を 70 ~ 80 °C に 15 分間保持する。3 mmol の粉末 K₂S₂O₈ を再び加え、同じ条件下で更に 15 分間酸化する。冷却後溶液をデカンテーションで別の容器に移し、黒色の細かい沈殿(KNpO₄ 等)を濃 LiOH 溶液約 10 ml で溶解する。処理した溶液をデカンテーションで得た溶液に混ぜ、室温でこの溶液に、小過剰の 0.1 M Co(NH₃)₆Cl₃ 溶液を加え、激しく混合すると、[Co(NH₃)₆][NpO₄(OH)₂(H₂O)₂]が得られる。濃い黒青色の堅い結晶は減圧濾過し、少量の水で洗浄し空気流中で乾燥する¹³⁴⁾。

【性質】 [NpO₄(OH)₂]³⁻ 陰イオンは僅かに歪んだ 8 面体であり連続鎖を形成している。[Co(NH₃)₆]³⁺ 陽イオン多面体が形成する連続鎖と水分子による水素結合によって結合している。両多面体の充填形式はほぼ食塩型である。Np - Np 間の最短距離は 0.6778 nm であり、かなり大きな値な理由は[Co(NH₃)₆]³⁺陽イオンサイズが大きいためである¹³⁴⁾。ネプツニウムのサイトは2種類存在することが、メスバウア分光により確認されている¹³⁵⁾。

4. 7. 2 MNpO₄ (M = K, Rb, Cs) アルカリ・ネプツニウム(VII)混合酸化物

【製法】 弱酸性の硝酸ネプツニル(VI) (0.013 ~ 1 M 程度の濃度) の溶液に、3 ~ 4 時間連続してオゾンを通気しネプツニウムを7価に酸化後、当量の 1 M 硝酸セシウム溶液を加えると黒色の沈殿 (CsNpO₄) が生成する。15 - 20 g/l の7価ネプツニウムを含む 0.5 M LiOH 溶液に、弱アルカリ性でオゾン飽和した硝酸セシウム溶液を加えることによっても直ちに黒色の沈殿 (CsNpO₄) を得ることができる¹³⁶⁾。ルビジウム塩は、7価ネプツニウムを 25 g/l 程度含む 0.5 M LiOH 溶液を、アルカリ濃度が約 0.15 M に成るよう冷水で希釈後、約 2 等量の硝酸ルビジウムを加えると得ることができる¹³⁶⁾。沈殿は濾過後、少量の冷やした 0.1 M LiOH 溶液で 2 回洗浄後、メチルアルコールで洗浄し空気中で乾燥する¹³⁶⁾。

(この項に引用する文献中 136 ~ 138 には KNpO₄ の詳しい製法は記述されていない。)

【性質】 MNpO₄ は水及び希アルカリ性溶液に不溶であり、オゾン気流中で水に懸濁し加熱しても、溶液中に溶け出すネプツニウムは6価である¹³⁶⁾。

KNpO₄ は斜方晶系に属し、格子定数は a = 0.4004(2), b = 0.4040(2), c = 0.5844(2) nm, Z = 1, d_{calc.} = 5.972 g/cm³ である。赤外線スペクトルの結果は、この化合物には NpO₂ 基が含

まれ、ネプツニウム周りは圧縮された八面体をしており、赤道面の酸素が連結し平面網を形成していることを示している。NpO₂基の Np - O 距離は 0.185 nm、赤道面の Np - O 距離は 0.2002 と 0.2020 nm である¹³⁷⁾。

CsNpO₄ と KNpO₄ のメスバウアスペクトル測定結果は、前者の異性体シフト値が・58.7(5)、後者が・59.0(1.5) mm/s (NpO₂ 基準) である。これらの値は Li₅NpO₆ の異性体シフト値・68.7(2.9) mm/s (NpO₂ 基準) と比べると、共に 7 価化合物中では非常に大きな値であり、最も共有結合性の強い化合物であることを示している¹³⁸⁾。(この文献ではメスバウア線源として、一般に用いられている Am 金属ではなく、2 w/o の AmO₂ を含む NpO₂ が用いられている。)

4. 7. 3 LiNpO₄ · nH₂O (n = 2, 2.5, 4) 過ネプツニウム酸リチウム水和物

【製法】 4 水和物は約 20 mg/ml の 7 価ネプツニウムを含む 1 M LiOH 溶液を、硝酸蒸気を飽和したオゾンを通して pH 11.7 ~ 11.4 に調整し、0.05 M LiHCO₃ を加えると褐色の沈殿として得られる。2.5 水和物は上記方法により、pH を 10.3 ~ 9.0 に調整すると、黒色沈殿として得ることができる。より希薄な 7 価ネプツニウムを含む 2 M LiNO₃ 溶液を、硝酸を用い急速に酸性化することにより、黒色の 2 水和物沈殿を得ることができる¹³⁹⁾。

【性質】 熱分析の結果、いずれの化合物も結晶水を失うと分解してしまい、1000 °C では NpO₂ と Li₃NpO₄ の二相に変化する。いずれの化合物も空気中で安定であり、室温で一週間程度は変化しない。エチルアルコール、アセトン及びジエチルエーテルに不溶である。赤外線スペクトルには、Np · O · Np の伸縮運動に起因する吸収 (500 ~ 600 cm⁻¹) とネプツニル基の非対称振動に起因するシャープな吸収 (800 ~ 900 cm⁻¹) が認められ、KNpO₄ と同様な構造であることを示唆している。メスバウアスペクトル測定結果も、異性体シフト値・60 (2) mm/s (NpO₂ 基準) であり、KNpO₄ 等と近い構造であることを示している¹³⁹⁾。

4. 7. 4 Cs₃NpO₄(OH)₂ · 3H₂O 三セシウムテトラオキシジヒドロキシルネプツニウム(VII) · 3 水和物

【製法】 0.1 M ネプツニウム(VI)を含む 0.5 M LiOH 溶液にオゾンを通し、ネプツニウムの 7 価を得る。12 ~ 18 M CsOH 溶液で約 2.5 倍に希釈し、NaOH を入れたデシケータ中に入れ、低温 (5 °C 程度) で放置する。数日で結晶が現れ、7 ~ 10 日後には単結晶解析に用い得るほどの結晶が得られる¹⁴⁰⁾。

【性質】 結晶構造は単斜晶系に属し、空間群 C2/c であり、a = 1.2590(3)、b = 1.1550(2)、c = 0.8051(1) nm、Z = 4、d_{calc} = 4.47 g/cm³ である¹⁴⁰⁾。[NpO₄(OH)₂]³⁻ 陰イオンが結晶水と水素イオン結合した網目構造面と、2 層の Cs⁺ イオン面とから結晶を構成している。ネプツニウムの上下に水酸基が配位し、赤道面には 4 個の酸素が配位し理想的な 4 方両錐型をしている。水酸基の酸素との Np - O 距離は 0.241(1) nm、赤道面の Np - O 距離は 0.189(1) と 0.190(1) nm である¹⁴⁰⁾。

4. 7. 5 Li[Co(NH₃)₆][Np₂O₈](OH)₂ · 2H₂O リチウムヘキサアンミンコバルトビス(テトラオキシ)ジヒドロキシル 2 ネプツニウム(VII) · 2 水和物

【製法】 新たに作成した水酸化ネプツニル(VI)を懸濁させた 1 M LiOH 溶液にオゾンを通し 7 価ネプツニウム溶液を準備する。約 0.015 M 7 価ネプツニウムを含む 1 M LiOH 溶液に 0.02 M Co(NH₃)₆Cl₃ 溶液を滴下すると、微小な結晶が得られる。単結晶解析用には、

1 cm 径の容器に約 0.015 M 7 価ネプツニウムを含む 1 M LiOH 溶液を最下層に、1 M LiOH 溶液を中層に、0.02 M $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ 溶液をその上に置いて、拡散混合することにより 1 から 2 週間後に、150 μm サイズの結晶が得られる¹⁴¹⁾。

【性質】 結晶構造は単斜晶系に属し、空間群 $C2/c$ であり、 $a = 1.0739(4)$ 、 $b = 1.0450(4)$ 、 $c = 1.5013(5)$ nm、 $Z = 4$ 、 $d_{\text{calc}} = 4.23 \text{ g/cm}^3$ である¹⁴¹⁾。結晶中のネプツニウムには 2 つのサイトがある。共にネプツニウム周りは酸素の八面体で構成されており、4 つの短い結合と 2 つの長い結合になっている。両サイトは八面体の酸素を共有して、長軸を c 軸に垂直に平行に並べた鎖を形成している。リチウムイオンは 3 つの八面体と酸素を 4 つ共有し、更に 2 つの結晶水と配位している。ヘキサアンミンコバルトイオンの八面体はネプツニウム鎖の間に存在し、鎖を連結している。サイト 1 の長い方の $\text{Np} \cdot \text{O}$ 距離 (長軸) は 0.231(1) nm、短軸は 0.185(1) と 0.196(1) nm であり、サイト 2 の長軸は 0.236(1) nm、短軸は 0.188(1) と 0.189(1) nm である¹⁴¹⁾。

5. 関連化合物及びメスバウア分光研究に関する総説

この章には、本総説に取り上げなかった文献を、化合物名を列挙する形で整理した。化合物名に付した参考文献には、その合成法、諸性質等がまとめられている。しかし、詳しい合成法を知るためには、その論文に引用されている文献に遡って調べる必要がある場合が多いことを特記しておく。5 価ウラン化合物及び 3 価ネプツニウム化合物については、この章に追加すべき論文が手元に存在しなかったため、記述を省略した。

また、最後にネプツニウム化合物のメスバウア分光研究に関する総説等を列挙しておく。

5. 1 3 価ウラン化合物

$[\text{NH}_4]\text{U}[\text{SO}_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{U}_2[\text{SO}_4]_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 硫酸ウラン(III)及び複塩¹⁴²⁾

$\text{M}_2\text{SO}_4 \cdot \text{U}_2[\text{SO}_4]_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{NH}_4, \text{N}_2\text{H}_5$) 硫酸ウラン(III)複塩¹⁴³⁾

5. 2 4 価ウラン化合物

$\text{UO}(\text{CH}_2\text{ClCO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{U}(\text{CH}_2\text{ClCO}_2)_4$, $\text{U}(\text{CHCl}_2\text{CO}_2)_4$, $\text{U}(\text{CHCl}_3\text{CO}_2)_4$ 等 クロロ酢酸ウラン(IV)等¹⁴⁴⁾

$\text{U}(\text{CCl}_3\text{CO}_2)_4$, $\text{U}(\text{RCO}_2)_4$ ($\text{R} = \text{Bu}, (\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2, (\text{CH}_3)_3\text{C}, \text{CHCl}_2, \text{CH}_2\text{Cl}$) カルボン酸ウラン(IV)¹⁴⁵⁾

$\text{U}(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2)_4$ β -テトラキス(アセチルアセトナト)ウラン(VI)¹⁴⁶⁾

$(\text{h}^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3\text{UR}$ ($\text{R} = \text{n-Bu}, \text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3, \text{C}_6\text{F}_5, \text{C}_3\text{H}_5$ 等) トリス(ペンタヘプトシクロテンタジエニール)ウラン(IV)アルキル又はアリル化合物¹⁴⁷⁾

$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_3\text{UR}$ ($\text{R} = \text{C}_8\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5, \text{p-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$) トリス(シクロテンタジエニール)ウラン(IV)フェニール等¹⁴⁸⁾

$[\text{U}(\text{NO}_3)_4(\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{N}_3\text{OP})_2]$, $[\text{U}(\text{NO}_3)_4(\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{OP})_2]$ テトラニトラトビス(トリピロジニノホスフィンオキサイド)ウラン(IV)、テトラニトラトビス(トリフェニールホスフィンオキサイド)ウラン(IV)¹⁴⁹⁾

$[\text{U}(\text{PhCOCHCOPh})_4]$ テトラキス(ジベンゾイルメタナト)ウラン(IV)¹⁵⁰⁾

$\text{K}_4[\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 4カリウム・4シュウ酸ウラン(IV)・4水和物¹⁵¹⁾

5. 3 6価ウラン化合物

$\text{UO}_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ 過塩素酸ウラニル(VI)・7水和物¹⁵²⁾

$\text{Cs}_2\text{UO}_2\text{Cl}_4$ 2セシウム・4塩化ウラニル(VI)¹⁵³⁾

$\text{A}(\text{BUO}_6)_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ (A = Ni, Cu, B = P, As) リン酸ニッケルウラン(VI)等¹⁵⁴⁾

$\text{A}^k(\text{VUO}_6)_k \cdot n \text{H}_2\text{O}$ ($\text{A}^k = \text{H, Na, Rb, Cs, Tl, Mg, Ca, Sr, Ba, Co, Ni, Cu, Pb}$) バナジウム酸ナトリウムウラン(VI)等¹⁵⁵⁾

$\text{ABUO}_6 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ (A = アルカリ金属) ホウ酸リチウムウラン(VI)等¹⁵⁶⁾

5. 4 4価ネプツニウム化合物

$\text{Na}_7\text{H}[\text{Np}(\text{W}_{10}\text{O}_{36})] \cdot 27\text{H}_2\text{O}$ デカタングステン酸ナトリウムネプツニウム(VI)¹⁵⁷⁾

$\text{K}_4\text{Na}_3\text{H}[\text{Np}(\text{W}_{10}\text{O}_{36})] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ etc. デカタングステン酸カリウムナトリウムネプツニウム(VI)等¹⁵⁸⁾ (注: この論文の表題にはネプツニウム(V)と誤記されている)

$\text{Cs}_{10}\text{Np}(\text{AsW}_{11}\text{O}_{39})_2 \cdot 25\text{H}_2\text{O}$ etc. 各種不飽和ヘテロポリタングステン酸ネプツニウム(VI)¹⁵⁹⁾

$\text{Np}(\text{OH})_4$ 水酸化ネプツニウム(VI)¹⁶⁰⁾ (注: この論文は $\text{Np}(\text{OH})_4$ のアルカリ溶液中での過酸化水素との反応を論じたものである。)

$\text{Np}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 硝酸ネプツニウム(IV)¹⁶¹⁾ (注: この論文は $\text{Np}(\text{V, VI})$ の硝酸塩についても論じている。)

$(\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2)_2[\text{Np}(\text{NO}_3)_6](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 硝酸ネプツニウム(IV)ジピリジン塩・2水和物¹⁶²⁾
(注: この化合物は 4.3.1 に述べた化合物に類似しているが、異なった化合物である。なお、この論文の表題は $\text{Np}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ とミスタイプされているが、 $(\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2)_2[\text{Np}(\text{NO}_3)_6](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ が正しい組成を示している。)

$\text{NpX}_2, \text{NpX}_2\text{Y}_2, \text{NpX}_2\text{YY}'$, (X = acac, bis(1-bispyrazolyl)borate, tris(1-bispyrazolyl)borate, Y, Y' = Ci Cp, MeCp) ビス(シクロペンタジエニール)ネプツニウム(IV)化合物群¹⁶³⁾

$\text{Np}(\text{Cp})\text{Cl}_3 \cdot 2\text{L}$ (Cp = $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$, L = dimethylformamide, MeCoNPrⁱ₂, PMe₃O, EtCONPrⁱ₂, PMe₂PhO, PMePh₂O) 3塩化(シクロペンタジエニール)ネプツニウム(IV)酸素配位錯体化合物群¹⁶⁴⁾ (Prⁱ: イソプロピル)

$\text{K}_4\text{Np}(\text{SO}_4)_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}, \text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{NaNp}(\text{SO}_4)_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 硫酸カリウムネプツニウム(IV)及び硫酸ヘキサアンミンナトリウムネプツニウム(IV)¹⁶⁵⁾

5. 5 5価ネプツニウム化合物

Np_2O_5 5酸化2ネプツニウム(V)¹⁶⁶⁾ (注: この論文は $\text{NpO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}, \text{Np}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 等の熱分解を論じたものである。)

$\text{MNpO}_2(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}, \text{M}_2\text{NpO}_2(\text{OH})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (M = Li, Na, K, Rb, Cs) 複合水酸化物類^{167 ~ 170)}

MNpO_2CO_3 (M = Li, Na, K, Rb, Cs, NH₄) 複合水炭酸塩類^{171 ~ 173)}

$\text{MNpO}_2(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (M = Na, K, Cs, NH₄), $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{NpO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (n = 1, 3, 4) 複合シュウ酸塩類^{174 ~ 179)}

$\text{K}_6(\text{NpO}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4)_5 \cdot 2 \sim 4\text{H}_2\text{O}, \text{Cs}_2(\text{NpO}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3, \text{Cs}_2(\text{NpO}_2)(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 複合シュウ酸塩類¹⁸⁰⁾

$\text{MNpO}_2(\text{MoO}_4) \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (M = Li, Na, NH₄) 複合モリブデン酸塩類¹⁸¹⁾

$K_4(H_5O_2)[(NpO_2)_3(MoO_4)_4] \cdot 4H_2O$ 複合モリブデン酸塩類¹⁸²⁾
 $Cs_2(NpO_2)_2(MoO_4)_2$ セシウムネプツニル(V)モリブデン酸塩¹⁸³⁾
 $(NpO_2)_2SeO_4 \cdot nH_2O$ ($n = 2, 4, 6$) ネプツニル(V)セレン酸塩^{112,184)}
 $Cs_3[NpO_2(SO_4)_2] \cdot 2H_2O$ セシウムネプツニル(V)硫酸塩¹⁸⁵⁾
 $NpO_2(CH_3CO_2) \cdot H_2O$ 酢酸ネプツニル(V)・1水和物¹⁸⁶⁾
 $(NpO_2)_2(C_3H_2O_4) \cdot 3H_2O$ マロン酸ネプツニル(V)・3水和物¹⁸⁷⁾ (注：4.4.6 に述べた
 4水和物とは異なる化合物である。)
 $BaNpO_2(CH_3CO_2)_3 \cdot 2H_2O$ バリウムネプツニル(V)酢酸塩・2水和物¹⁸⁸⁾
 $NpO_2SO_3NH_2 \cdot nH_2O$ ($n = 0, 1$) アミド硫酸ネプツニル(V)¹⁸⁹⁾
 $CsNpO_2(NO_3)_3$ 硝酸セシウムネプツニル(V)¹⁹⁰⁾

5. 6 6価ネプツニウム化合物

$BaNpO_4, Li_6NpO_6$ バリウムネプツニウム酸塩、リチウムネプツニウム酸塩¹⁹¹⁾ (注：
 この化合物は溶液系から合成したものではない。)
 Ba_2MnNpO_6 ($M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn$) バリウム2価金属ネプツニウム酸塩¹⁹²⁾ (注：
 この化合物は溶液系から合成したものではない。)
 $K_2Np_2O_7, CaNpO_4$ カリウムネプツニウム酸塩及びカルシウムネプツニウム酸塩¹⁹³⁾
 (注：この化合物は溶液系から合成したものではない。)

5. 7 7価ネプツニウム化合物

$Li_3[NpO_4(OH)_2], Na_3[NpO_4(OH)_2]$ ^{194,195)}
 $Na_3[NpO_4(OH)_2 \cdot 2H_2O]$ ¹⁹⁶⁾
 $K_3[NpO_4(OH)_2 \cdot 2H_2O]$ ¹⁹⁷⁾
 $Ba_3(NpO_5)_2 \cdot nH_2O, Sr_3(NpO_5)_2 \cdot nH_2O, [Pt(NH_3)_5Cl](NpO_5) \cdot nH_2O$ ¹⁹⁸⁾
 $NpO_2(OH)_3 \cdot nH_2O$ ¹⁹⁹⁾
 $Co(NH_3)_6NpO_5 \cdot 3H_2O$ ^{200,201)}
 $Li_5NpO_6, [Co(en)_3]NpO_5 \cdot nH_2O, Ca_3(NpO_5)_2 \cdot nH_2O$ ²⁰²⁾
 $K_3NpO_5, Rb_3NpO_5, Cs_3NpO_5$ ²⁰³⁾ (注：この化合物は溶液系から合成したものではない。)
 $Ba_3(NpO_5)_2, Ba_2NaNpO_6, Ba_2LiNpO_6$ ²⁰⁴⁾ (注：この化合物は溶液系から合成したもので
 はない。)
 $NpO_2OHNpO_4 \cdot 4H_2O$ ²⁰⁵⁾ (注：この化合物は Np(VI), Np(VII)の混合原子価化合物であ
 る。)

5. 8 ネプツニウム化合物のメスバウア分光研究に関する総説等

この章には、ネプツニウムのメスバウア分光研究に関する総説類を、年代順に列挙した(表題のみ記述し、文献は参考文献にまとめた)。

1. Isomer shifts in neptunium compounds.²⁰⁶⁾
2. Nuclear moment ratios in ^{237}Np from Mössbauer spectra.²⁰⁷⁾
3. Isomer shift and hyperfine splitting of the 59.6 keV Mössbauer resonance in ^{237}Np .²⁰⁸⁾
4. Hyperfine interactions and anisotropic lattice vibrations of ^{237}Np in α -Np metal.²⁰⁹⁾

5. Some results of an investigation of neptunium compounds by the method of Mössbauer spectroscopy.²¹⁰⁾
6. Isomer shifts in the actinides.²¹¹⁾
7. Covalency of neptunium(IV) organometallics from neptunium-237 Mössbauer spectra.²¹²⁾
8. Mössbauer spectroscopy in actinide research.²¹³⁾
9. Mössbauer spectroscopy on actinides and their compounds.²¹⁴⁾
10. Mössbauer spectroscopy of actinides : Some applications to solid state chemistry.²¹⁵⁾
11. Systematic trends in the ²³⁷Np Mössbauer isomer shift : Overlap of IV, V and VI neptunium oxidation states and correlation between isomer shift and crystal structure.²¹⁶⁾
12. Mössbauer spectroscopy on actinides.²¹⁷⁾
13. Mössbauer spectroscopy as a nuclear probe for solid state transuranium chemistry.²¹⁸⁾
14. Chemical aspects of actinide Mössbauer studies.²¹⁹⁾

6. おわりに

ネプツニウムとウランの化合物に関する研究を、メスバウア分光法を主な実験手段として開始してから、集積した文献類を整理する目的で本総説を書き始めた。しかし、化合物の合成法と性質に限定しても、手元にある文献のみでは記述が不十分になるものが多いことが判明した。不足している文献を補充しながら書き進めたが、かなりの時間が必要であることが明らかになってきたため、この試みは中止せざるを得なくなった。

また、和名は日本化学会の命名法に則って正式名称を記述することに心掛けたが、正しく命名できていないものも含まれていると思われる。特に、7価ネプツニウム化合物についてはその可能性が高い。そのため、第5章第7節の化合物（7価ネプツニウム化合物）については和名の記述を省略した。引用した論文にも化合物名は記述されていないものが多い。

初期の目的は「集積した文献類を整理すること」なので最終章には、具体的に記述し得なかった化合物の化学式等と文献のみを列挙した。文献集として使用していただくには、化合物の記述順序等の整理が不十分であるが、文献番号と化合物名が適合している方が良いと考え、化合物の順番を最終的に並べ替えることは省略した。

本総説に引用した文献はほとんど全て日本原子力研究所の図書館が保有しているものがあるが、筆者もそのコピーを全て手元に保持している。本総説を読み興味を持たれた文献があればご連絡いただければお送りすることも可能である。

参考文献

第1章 はじめに

- 1) 無機化学全書 XVII (放射性元素) - 1, ウラン、中井敏夫編、丸善株式会社 (1953)、無機化学全書 XVII (放射性元素) -2, ネプツニウム等、中井敏夫、斎藤信房、石森富太郎編、丸善株式会社 (1974)。カツ・シーボグ「アクチニドの化学」、三宅泰雄他訳、朝倉書店 (1962)、等。
- 2) 日本化学会編、“新実験化学講座 8” 無機化合物の合成 II、丸善株式会社、(1977)。
- 3) 日本化学会編、“第4版実験化学講座 17” 無機錯体・キレート錯体、丸善株式会社、(1990)。(現在第5版改訂版の発行が進行中である。)

第3章 第1節 3価のウラン化合物

- 4) B. Jezowska-Trazebiatowska, J. Drozdzyński, J. Inorg. Nucl. Chem., **31**, 727-731 (1969).
- 5) R. Barnard, J. I. Bullock, L. F. Larkworthy, J. Chem. Soc. Dalton Trans., 964-970 (1972).
- 6) J. I. Bullock, M. F. C. Ladd, D. C. Povey, A. E. Storey, Inorg. Chim. Acta, **43**, 101-108 (1980).

第3章 第2節 4価のウラン化合物

- 7) V. V. Kolesnik, A. I. Zhironov, K. M. Dunaeva, V. I. Spitsyn, Russ. J. Inorg. Chem., **25**(5), 737 (1980).
- 8) Gmelin Handbook, U Suppl. Vol. **C13**, p98, (1983).
- 9) J. Selbin, M. Schober, J. D. Ortego, J. Inorg. Nucl. Chem., **28**, 1385 (1966).
- 10) D. Grdenic, B. Korpar-Colig, J. Inorg. Nucl. Chem., **30**, 1751 (1968).
- 11) Gmelin Handbook, U Suppl. Vol. **C13**, p110, (1983).
- 12) A. I. Zhironov, R. V. Khudyakova, T. S. Lobanova, K. M. Dunaeva, E. A. Ippolitova, V. I. Spatsyn, Soviet Radiochem., **18**(4), 554 (1976).
- 13) A. A. Lipovskii, M. G. Kuzina, Russ. Radiochem., **10**(6), 661 (1968).
- 14) Gmelin Handbook, U Suppl. Vol. **C13**, p176, (1983).
- 15) K. W. Bagnall, O. V. Lopez, L. Xing-fu, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1153 (1983).

第3章 第3節 6価のウラン化合物

- 16) N. W. Alcock, M. M. Roberts, D. Brown, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 25 (1982).
- 17) I. A. Charushnikova, N. N. Krot, Z. A. Starikova, Radiochem., **43**(5), 502 (2001).
- 18) I. A. Charushnikova, N. N. Krot, Z. A. Starikova, Radiochem., **43**(1), 24 (2001).
- 19) K. Hager, Z. Anorg. Allg. Chem., **162**, 82 (1927).
- 20) N. W. Alcock, D. J. Flanders, D. Brown, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 679 (1984).
- 21) P. V. Balakrishnan, S. K. Patil, H. D. Sharma, V. H. Venkatesetty, Can. J. Chem., **43**, 2052 (1965).
- 22) N. W. Alcock, D. J. Flanders, D. Brown, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1001 (1985).
- 23) N. W. Alcock, D. J. Flanders, M. Pennington, D. Brown, Acta Cryst., **C44**, 247 (1988).
- 24) N. W. Alcock, T. J. Kemp, J. Leciejewicz, Z. Trzaska-Durski, Acta Cryst., **C46**, 981 (1990).
- 25) N. W. Alcock, D. J. Flanders, Acta Cryst., **C43**, 1480 (1987).

- 26) N. W. Alcock, D. J. Flanders, M. Pennington, *Acta Cryst.*, **C43**, 1476 (1987).
- 27) N. W. Alcock, D. J. Flanders, K. W. Bagnall, I. Ahmed, *Acta Cryst.*, **C42**, 634 (1986).
- 28) W. H. Zachariasen, H. A. Plettinger, *Acta Cryst.*, **12**, 526 (1959).
- 29) N. W. Alcock, M. M. Roberts, *Acta Cryst.*, **C43**, 476 (1987).
- 30) S. K. Madan, K.-S. Chan, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **39**, 1007 (1977).
- 31) J. T. Barr, C. A. Horton, *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**, 4430 (1952).
- 32) M. Pennington, N. W. Alcock, D. J. Flanders, *Acta Cryst.*, **C44**, 1664 (1988).
- 33) N. W. Alcock, T.J. Kemp, J. Leciejewicz, M. Pennington, *Acta Cryst.*, **C45**, 719 (1988).
- 34) *Gmelin Handbook*, U Suppl. Vol. **C13**, p117, (1983).
- 35) J. Howatson, D. M. Grev, B. Morosin, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **37**, 1933 (1975).
- 36) N. W. Alcock, W. Errington, T.J. Kemp, J. Leciejewicz, *Acta Cryst.*, **C52**, 615 (1996).
- 37) I. A. Charushnikova, N. N. Krot, Z. A. Starikova, *Radiochem.*, **43**(5), 508 (2001).
- 38) V. V. Kolesnik, K. M. Dunaeva, V. I. Spitsyn, *Russ. J. Inorg. Chem.*, **29**(6), 882 (1984).
- 39) N. W. Alcock, D. J. Flanders, *Acta Cryst.*, **C43**, 1267 (1987).
- 40) N. W. Alcock, M. M. Roberts, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 869 (1982).
- 41) N. G. Chernorukov, A. V. Knyszev, M. A. Knyszeva, I. V. Sergachev, *Radiochem.*, **44**(3), 212 (2002).
- 42) C. L. Christ, J. R. Clark, H. T. Evans, Jr., *Science*, **121**, 472 (1955).
- 43) D. T. Cromer, P. E. Harper, *Acta Cryst.*, **8**, 847 (1955).
- 44) N. C. Jayadevan, D. M. Chackeaburttu, *Acta Cryst.* **B28**, 3178 (1972).
- 45) B. W. Veal, D. J. Lam, W. T. Carnall, H. R. Hoekstra, *Phys. Rev.*, **B**, **12**(12), 5651 (1975).
- 46) 佐伯正克、中田正美、中本忠宏、山下利之、正木信行、齊藤貴史、王軍虎、北沢孝史、高橋正、竹田満洲雄、*KURRI-KR-22*, 25 (1998).
- 47) L. A. Harris, A. J. Taylor, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **45**(1), 25 (1962).
- 48) J. C. Taylor, *Acta Cryst.*, **B27**, 1088 (1971).
- 49) M. J. Bannister, J. C. Taylor, *Acta Cryst.*, **B26**, 1775 (1970).
- 50) J. C. Taylor, H. J. Hurst, *Acta Cryst.*, **B27**, 2018 (1971).
- 51) H. R. Hoekstra, S. Siegel, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **35**, 761 (1973).
- 第4章 ネプツニウム化合物**
- 52) J. J. Katz, G. T. Seagorg, "The Chemistry of the Actinide Elements", Methuen & Co. Ltd., London, (1957).
- 第4章 第2節 3価のネプツニウム化合物**
- 53) K. Schwochau, J. Drozdzyński, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, **16**, 423 (1980).
- 54) N. N. Krot, Private Communication.
- 第4章 第3節 4価のネプツニウム化合物**
- 55) N. N. Krot, L. G. Shuiskaya, *Soviet Radiochem.*, **13**(1), 73 (1971).
- 56) M. S. Grigor'ev, A. I. Yanovskii, N. N. Krot, Yu. T. Struchkov, *Soviet Radiochem.*, **29**(5), 574 (1987).
- 57) *Gmelin Handbook*, Vol. **20**, Transurane D1, p118, (1975).
- 58) M. S. Grigor'ev, I. A. Charushnikova, N. N. Krot, A. I. Yanovskii, Yu. T. Struchkov, *Radiochem.*, **39**(5), 420 (1997).

- 59) 佐伯正克、JAERI-Review 2002-040, p. 2 (2003).
- 60) I. A. Charushnikova, N. N. Krot, Z. A. Starikova, *Radiochem.*, **42**(5), 434 (2000).
- 61) K. W. Bagnall, A. M. Deane, T. L. Markin, P. S. Robinson, M. A. A. Stewart, *J. Chem. Soc.*, 1611 (1961).
- 62) I. A. Charushnikova, N. N. Krot, Z. A. Starikova, *Radiochem.*, **42**(1), 37 (2000).
- 63) I. A. Charushnikova, A. Yu. Garnov, V. P. Perminov, A. A. Bessonov, N. N. Krot, *Radiochem.*, **40**(4), 312 (1998).
- 64) B. Allard, *Acta Chem. Scand.*, **26**, 3492 (1972).
- 65) D. G. Karraker, J. A. Stone, *Inorg. Chem.*, **11**(8), 1742 (1972).
- 66) L. T. Reynolds, G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **2**, 246 (1956).
- 67) D. G. Karraker, J. A. Stone, E. R. Jones, Jr., N. Edelstein, *J. Amer. Chem. Soc.*, **92**(16), 4841 (1970).
- 68) D. G. Karraker, J. A. Stone, *Inorg. Chem.*, **18**(8), 2205 (1979).
- 第4章 第4節 5価のネプツニウム化合物
- 69) F. Nectoux, H. Abazli, J. Jove, A. Cousson, M. Pages, M. Gasperin, G. Choppin, *J. Less-Comm. Met.*, **97**, 1 (1984).
- 70) A. Cousson, S. Dabos, H. Abazli, F. Nectoux, M. Pages, G. Choppin, *J. Less-Comm. Met.*, **99**, 233 (1984).
- 71) 例えば、J. C. Sullivan, J. C. Hindman, A. J. Zielen, *J. Amer. Chem. Soc.*, **83**(16), 3373 (1961). (文献 72 に多くの関連文献が引用されている。)
- 72) N. N. Krot, 佐伯正克, JAERI-Review 2003-005.
- 73) M. Saeki, M. Nakada, T. Yamashita, T. Nakamoto, *Radiochimica Acta*, **80**, 89 (1998).
- 74) I. A. Charushnikova, N. N. Krot, Z. A. Starikova, *Radiochem.*, **43**(5), 492 (2001).
- 75) T. Nakamoto, M. Nakada, A. Nakamura, *Solid State Comm.*, **119**, 523 (2001).
- 76) I. A. Charushnikova, T. V. Afonas'eva, N. N. Krot, *Radiochem.*, **37**(1), 6 (1995).
- 77) M. S. Grigor'ev, I. A. Charushnikova, N. A. Baturin, N. N. Krot, *Russ. J. Inorg. Chem.*, **40**(5), 709 (1995).
- 78) T. Nakamoto, M. Nakada, N. M. Masaki, M. Saeki, T. Yamashita, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **227**(1,2), 137 (1998).
- 79) M. S. Grigor'ev, I. A. Charushnikova, N. N. Krot, A. I. Yanovskii, Yu. T. Struchkov, *Russ. J. Inorg. Chem.*, **39**(8), 1267 (1994).
- 80) M. S. Grigor'ev, A. I. Yanovskii, Yu. T. Struchkov, A. A. Bessonov, T. V. Afonas'eva, N. N. Krot, *Soviet Radiochem.*, **31**(4), 397 (1989).
- 81) A. I. Logvis', A. A. Bessonov, N. N. Krot, *Radiochem.*, **36**(1), 5 (1994).
- 82) N. N. Krot, I. A. Charushnikov, T. V. Afonas'eva, M. S. Grigor'eva, *Radiochem.*, **35**(2), 140 (1993).
- 83) M. S. Grigor'ev, I. A. Charushnikov, N. N. Krot, A. I. Yanovskii, Yu. T. Struchkov, *Radiochem.*, **35**(4), 388 (1993).
- 84) M. Saeki, M. Nakada, T. Nakamoto, T. Yamashita, N. M. Masaki, N. N. Krot, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **239**(2), 221 (1999).
- 85) N. N. Krot, I. A. Charushnikova, T. V. Afonasieva, M. S. Grigor'ev, *Radiochem.*,

- 35(2), 14 0 (1993).
- 86) A. A. Bessonov, M. S. Grigor'ev, T. V. Afonas'eva, N. N. Krot, *Soviet Radiochem.*, **31(4)**, 393 (1989).
- 87) M. Saeki, M. Nakada, T. Nakamoto, N. M. Masaki, T. Yamashita, *J. Alloys Comp.*, **271-273**, 176 (1998).
- 88) I. A. Charushnikova, V. P. Perminov, S. B. Katser, *Radiochem.*, **37(6)**, 454 (1995).
- 89) I. A. Charushnikova, T. V. Afonas'eva, V. P. Perminov, N. N. Krot, *Soviet Radiochem.*, **34(6)**, 648 (1992).
- 90) A. A. Bessonov, N. N. Krot, *Soviet Radiochem.*, **33(3)**, 235 (1991).
- 91) M. S. Grigor'ev, A. A. Bessonov, A. I. Yanovski, Yu. T. Struchkov, N. N. Krot, *Soviet Radiochem.*, **33(5)**, 499 (1991).
- 92) M. Nakada, T. Yamashita, T. Nakamoto, M. Saeki, N. N. Krot, M. S. Grigor'ev, *Radiochem.*, **44(2)**, 103 (2002).
- 93) A. M. Fesosseev, G. B. Andreev, N. A. Budantseva, J. C. Krupa, *J. Nucl. Sci. Technol.*, **Suppl. 3**, 414 (2002).
- 94) I. A. Charushnikova, N. N. Krot, Z. A. Starikova, *Radiochem.*, **43(5)**, 496 (2001).
- 95) D. G. Karraker, J. A. Stone, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **41**, 1153 (1979).
- 96) V. A. Vodovatov, I. N. Ladygin, A. A. Lychev, L. G. Mashirov, D. N. Suglobov, *Soviet Radiochem.*, **17(6)**, 771 (1975).
- 97) S. V. Tomilin, Yu. F. Volkov, F. F. Melkaya, V. I. Spiriyakov, I. I. Kapshukov, *Soviet Radiochem.*, **28(6)**, 634 (1986).
- 98) M. S. Grigor'ev, I. A. Charushnikova, N. N. Krot, A. I. Yanovskii, Yu. T. Struchkov, *Russ. J. Inorg. Chem.*, **39(2)**, 167 (1994).
- 99) M. Nakada, N. M. Masaki, T. Yamashita, *J. Nucl. Sci. Technol.*, **Suppl. 3**, 426 (2002).
- 100) M. S. Grigor'ev, M. Yu. Antipin, N. N. Krot, A. Yu. Garnov, *Radiochem.*, **44(5)**, 458 (2002).
- 101) A. A. Lychev, L. G. Mashirov, Yu. I. Smolin, D. N. Suglobov, Yu. F. Shepelev, *Soviet Radiochem.*, **22(1)**, 27 (1980).
- 102) M. S. Grigor'ev, A. M. Fesosseev, N. A. Budantseva, A. I. Yanovskii, Yu. T. Struchkov, N. N. Krot, *Soviet Radiochem.*, **33(3)**, 252 (1991).
- 103) M. S. Grigor'ev, N. A. Baturin, A. M. Fesosseev, N. A. Budantseva, *Soviet Radiochem.*, **33(5)**, 504 (1991).
- 104) Yu. F. Volkov, R. F. Melkaya, V. I. Spiriyakov, S. V. Tomilin, I. I. Kapshukov, *Soviet Radiochem.*, **28(3)**, 278 (1986).
- 105) S. V. Tomilin, Yu. F. Volkov, R. F. Melkaya, V. O. Spiriyakov, I. I. Kapshukov, *Soviet Radiochem.*, **28(3)**, 272 (1986).
- 106) A. A. Bessonov, T. V. Afonas'eva, N. N. Krot, *Soviet Radiochem.*, **33(3)**, 245 (1991).
- 107) M. S. Grigor'ev, N. A. Baturin, A. A. Bessonov, N. N. Krot, *Radiochem.*, **37(1)**, 12 (1995).
- 108) D. L. Clark, D. W. Keogh, P. D. Palmer, B. L. Scott C. D. Tait, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **37(1/2)**, 164 (1998).
- 109) E. R. Jones, Jr., J. A. Stone, *J. Chem. Phys.*, **56(3)**, 1343 (1972).

- 110) M. S. Grigor'ev, I. A. Charushnikova, N. N. Krot, A. I. Yanovskii, Yu. T. Struchkov, *Russ. J. Inorg. Chem.*, **41**(4), 517 (1996).
- 111) M. S. Grigor'ev, A. A. Bessonov, N. N. Krot, A. I. Yanovskii, Yu. T. Struchkov, *Radiochem.*, **35**(4), 382 (1993).
- 112) A. A. Bessonov, N. A. Budantseva, A. M. Fedoseev, V. P. Perminov, T. V. Afonas'eva, N. N. Krot, *Soviet Radiochem.*, **32**(5), 447 (1990).
- 113) M. S. Grigor'ev, N. A. Baturin, N. A. Budantseva, A. M. Fedoseev, *Radiochem.*, **35**(2), 151 (1993).
- 114) R. F. Melkaya, Yu. F. Volkov, E. I. Sokolov, I. I. Kapshukov, A. G. Rykov, *Soviet Radiochem.*, **23**(5), 579 (1981).
- 115) N. W. Alcock, D. J. Flanders, D. Brown, *J. Chem. Soc, Dalton Trans.*, 1403 (1986).
- 第4章 第5節 6価のネプツニウム化合物
- 116) T. Thevenin, J. Jove, C. Madic, *J. Less-Common Metals*, **121**, 477 (1986).
- 117) Yu. I. Belyaev, *Soviet Radiochem.*, **25**(6), 754 (1983).
- 118) C. Musikas, J. H. Burns, in "Transplutonium Elements" Ed. by W. Muller, R. Lindner, North-Holland Pub., Amsterdam, 1976, p.237.
- 119) N. W. Alcock, D. J. Flanders, M. Pennington, D. Brown, *Acta Cryst.*, **C43**, 1476 (1987).
- 120) T. Kawasaki, M. Nakada, M. Saeki, T. Kitazawa, M. Takeda, to be published.
- 121) 西村 健、東邦大学修士論文(理学部)、(2003).
- 122) N. W. Alcock, M. M. Roberts, D. Brown, *J. Chem. Soc, Dalton Trans.*, 33 (1982).
- 123) M. S. Grigor'ev, I. G. Tananaev, N. N. Krot, A. I. Yanovskii, Yu. T. Struchkov, *Radiochem.*, **39**(4), 323 (1997).
- 124) K. W. Bagnall, J. B. Laidler, *J. Chem. Soc. (A)*, 516 (1966).
- 125) T. Saito, J. W. Wang, T. Kitazawa, M. Takahashi, M. Takeda, M. Nakada, T. Nakamoto, N. M. Masaki, T. Yamashita, M. Saeki, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **239**(2), 319 (1999).
- 126) M. Nakada, T. Kitazawa, T. Saito, J. W. Wang, M. Takeda, M. Nakada, T. Yamashita, M. Saeki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **76**(7), 1375 (2003).
- 127) A. A. Chaikhorskii, M. Yu. Matuzenko, E. V. Leikina, *Soviet Radiochem.*, **17**(6), 803 (1975).
- 128) G. D. Werner, F. Weigel, W. Potzel, J. Moser, L. Asch, G. M. Kalvius, J. C. Spirlet, *J. Mag. Mater.*, **29**, 318 (1982).
- 129) G. M. Kalvius, *J. Less-Common Metals*, **121**, 353 (1986).
- 130) M. P. Mefod'eva, N. N. Krot, T. V. Smirnova, A. D. Gel'man, *Soviet Radiochem.*, **11**(2), 187 (1969).
- 131) M. P. Mefod'eva, M. S. Grigor'ev, T. V. Afonas'eva, E. B. Kryukov, *Soviet Radiochem.*, **23**(5), 565 (1981).
- 132) J. W. Wang, T. Kitazawa, M. Nakada, T. Yamashita, M. Takeda, *J. Nucl. Sci. Technol.*, **Supplement 3**, 429 (2002).
- 第4章 第6節 ネプツニウムの7価
- 133)「発見から10年間のまとめ(230ページにわたる大部)」: N. N. Krot, A. D. Gel'man,

M. P. Mefod'yeva, V. P. Shilov, V. F. Peretruxhin, V. I. Spitsyn, UCRL-TRANS-11798 (1982), (オリジナルは1977年刊行)。その後の情報は例えば、C. Keller, in "Handbook on the Physics and Chemistry of the Actinides" Ed. by A. J. Freeman, C. Keller, Elsevier Science Pub. B. V., (1985), p.143.

第4章 第7節 7価のネプツニウム化合物

- 134) M. S. Grigor'ev, B. F. Gulev, N. N. Krot, Soviet Radiochem., **28**(6), 630 (1986).
 135) T. Nakamoto, M. Nakada, N. M. Masaki, M. Saeki, T. Yamashita, N. N. Krot, J. Radioanal. Nucl. Chem., **239**(2), 257 (1999).
 136) M. P. Mefod'eva, N. N. Krot, A. D. Gel'man, T. V. Afanas'eva, Soviet Radiochem., **18**(1), 85 (1976).
 137) M. P. Mefod'eva, M. P. Glazunov, N. N. Krot, A. A. Gavrish, G. E. Shakh, Soviet Radiochem., **21**(5), 576 (1979).
 138) M. S. Grigor'ev, M. P. Glazunov, M. P. Mefod'eva, N. N. Krot, E. F. Makarov, Yu. V. Permyakov, B. G. Zemskov, Soviet Radiochem., **21**(5), 572 (1979).
 139) A. V. Ananyev, M. S. Grigor'ev, N. N. Krot, Radiochem. Radioanal. Letters, **44**(4), 217 (1980).
 140) M. S. Grigor'ev, N. A. Baturin, I. G. Tananaev, N. N. Krot, Radiochem., **35**(4), 377 (1993).
 141) J. H. Burns, W. H. Baldwin, J. R. Stokely, Inorg. Chem., **12**(2), 466 (1973).

第5章 関連化合物及びメスバウア分光研究に関する総説

5. 1 3価ウラン化合物

- 142) J. I. Bullock, M. F. C. Ladd, D. C. Povey, A. E. Storey, Inorg. Chim. Acta, **43**, 101 (1980).
 143) R. Barnard, J. I. Bullock, L. F. Larkworthy, J. Chem. Soc. Dalton Trans., 964 (1972).
 5. 2 4価ウラン化合物
 144) A. V. Ivanov, R. V. Khudryakova, K. M. Dunaeva, N. A. Subbotina, E. A. Ippolitova, Soviet Radiochem., **19**(2), 168 (1977).
 145) K. W. Bagnall, O. V. Lopez, J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1109 (1976).
 146) H. Titze, Acta Chem. Scand., **24**(2), 405 (1970).
 147) T. J. Marks, A. M. Seyam, J. R. Kolb, J. Amer. Chem. Soc., **95**(17), 5529 (1973).
 148) A. E. Gebala, M. Tsutsui, J. Amer. Chem. Soc., **95**(1), 91 (1973).

- 149) L. M. Dillen, P. H. van Rooyen, C. A. Strydom, C. P. J. van Vuuren, Acta Cryst., **C44**, 1921 (1988).
 150) D. L. Kepert, J. M. Patrick, A. H. White, J. Chem. Soc. Dalton Trans., 567 (1983).
 151) M. C. Favas, D. L. Kepert, J. M. Patrick, A. H. White, J. Chem. Soc. Dalton Trans., 571 (1983).
 152) N. W. Alcock, S. Esparas, J. Chem. Soc. Dalton Trans., 893 (1977).
 153) D. Hall, A. D. Rae, T. N. Waters, Acta Cryst., **20**, 160 (1966).
 154) N. V. Karyakin, N. G. Chernorukov, E. V. Suleimanov, O. A. Egorova, M. I. Alimzhanov, S. A. Gavrilova, Radiochem., **44**(3), 219 (2002).
 155) N. G. Chernorukov, E. V. Suleimanov, O. V. Nipruk, E. Yu. Pegeeva, Radiochem., **45**(1), 18 (2003).

- 156) N. G. Chernorukov, A. V. Knyazev, O. V. Kortikova, L. A. Chuprov, *Radiochem.*, **45**(1), 9 (2003).
5. 4 4価ネプツニウム化合物
- 157) A. S. Saprykin, V. I. Spitsyn, *Soviet Radiochem.*, **18**(1), 93 (1976).
- 158) I. A. Charushnikova, A. Yu. Garnov, N. N. Krot, S. B. Katser, *Radiochem.*, **39**(5), 424 (1997).
- 159) A. S. Saprykin, V. I. Spitsyn, M. M. Orlova, O. P. Zhuravleva, N. N. Krot, *Soviet Radiochem.*, **20**(2), 207 (1978).
- 160) V. P. Shilov, L. N. Astafurova, A. Yu. Garnov, N. N. Krot, *Radiochem.*, **38**(3), 217 (1996).
- 161) J. B. Laidler, *J. Chem. Soc. (A)*, 780 (1966).
- 162) M. S. Grigor'ev, B. F. Gulev, N. N. Krot, *Soviet Radiochem.*, **28**(6), 625 (1986).
- 163) D. G. Karraker, *Inorg. Chem.*, **22**, 503 (1983).
- 164) K. W. Bagnall, G. F. Payne, N. W. Alcock, D. J. Flanders, D. Brown, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 783 (1986).
- 165) M. P. Mefod'eva, N. N. Krot, A. D. Gel'man, *Russ. J. Inorg. Chem.*, **17**(6), 885 (1972).
5. 5 5価ネプツニウム化合物
- 166) A. A. Bessonov, T. V. Afonas'eva, N. N. Krot, *Soviet Radiochem.*, **31**(5), 530 (1989).
- 167) I. G. Tananaev, *Soviet Radiochem.*, **33**(3), 219 (1991).
- 168) I. G. Tananaev, M. S. Grigor'ev, V. P. Perminov, V. S. Mironov, *Soviet Radiochem.*, **34**(3), 335 (1992).
- 169) I. G. Tananaev, *Soviet Radiochem.*, **33**(3), 224 (1991).
- 170) I. G. Tananaev, V. S. Mironov, *Soviet Radiochem.*, **33**(3), 231 (1991).
- 171) Yu. F. Volkov, S. V. Tomilin, G. I. Visyashcheva, I. I. Kashukov, *Soviet Radiochem.*, **21**(5), 579 (1979).
- 172) I. G. Tananaev, *Soviet Radiochem.*, **33**(3), 216 (1991).
- 173) T. K. Keenan, F. H. Kruse, *Inorg. Chem.*, **3**(9), 1231 (1964).
- 174) M. S. Grigor'ev, N. A. Baturin, L. L. Regal', N. N. Krot, *Soviet Radiochem.*, **33**(2), 121 (1991).
- 175) A. A. Bessonov, N. N. Krot, *Soviet Radiochem.*, **33**(3), 235 (1991).
- 176) A. M. Fedoseev, N. A. Budantseva, M. S. Grigor'ev, V. P. Perminov, *Soviet Radiochem.*, **33**(4), 318 (1991).
- 177) M. S. Grigor'ev, T. E. Plotnikova, N. A. Baturin, N. A. Budantseva, A. M. Fedoseev, *Radiochem.*, **38**(2), 127 (1996).
- 178) M. S. Grigor'ev, T. E. Plotnikova, N. A. Baturin, N. A. Budantseva, A. M. Fedoseev, *Radiochem.*, **37**(2), 93 (1995).
- 179) M. S. Grigor'ev, N. A. Baturin, A. M. Fedoseev, N. A. Budantseva, *Soviet Radiochem.*, **33**(5), 504 (1991).
- 180) M. P. Mefod'eva, M. S. Grigor'ev, T. V. Afonas'eva, E. B. Kryukov, *Soviet Radiochem.*, **23**(5), 565 (1981).
- 181) A. M. Fedoseev, N. A. Budantseva, *Soviet Radiochem.*, **32**(5), 442 (1990).

- 182) M. S. Grigor'ev, I. A. Charushnikova, A. M. Fedoseev, N. A. Budantseva, N. A. Baturin, L. L. Regal', *Soviet Radiochem.*, **33**(4), 326 (1991).
- 183) M. S. Grigor'ev, N. A. Baturin, T. E. Plotnikova, A. M. Fedoseev, N. A. Budantseva, *Radiochem.*, **37**(1), 15 (1995).
- 184) A. M. Fedoseev, N. A. Budantseva, A. A. Bessonov, *Radiochem.*, **38**(3), 213 (1996).
- 185) M. S. Grigor'ev, A. I. Yanovskii, A. M. Fedoseev, N. A. Budantseva, Yu. T. Struchkov, N. N. Krot, *Soviet Radiochem.*, **33**(2), 118 (1991).
- 186) A. A. Bessonov, M. S. Grigor'ev, T. V. Afonas'eva, N. N. Krot, *Soviet Radiochem.*, **31**(4), 393 (1989).
- 187) M. S. Grigor'ev, I. A. Charushnikova, N. N. Krot, A. I. Yanovskii, A. I. Yanovskii, *Radiochem.*, **35**(4), 394 (1993).
- 188) J. H. Burns, C. Musikas, *Inorg. Chem.*, **16**(7), 1619 (1977).
- 189) N. A. Budantseva, T. I. Potemkina, M. S. Grigor'ev, A. M. Fedoseev, N. N. Krot, *Soviet Radiochem.*, **31**(5), 526 (1989).
- 190) I. G. Tananaev, T. I. Potemkina, V. P. Perminov, M. S. Grigor'ev, *Soviet Radiochem.*, **33**(5), 496 (1991).
5. 6 6価ネプツニウム化合物
- 191) M. Bickel, B. Kanellakopulos, H. Appel, H. Haffner, S. Geggus, *J. Less-Comm. Metals*, **121**, 291 (1986).
- 192) E. Simoni, H. Abazli, A. Cousson, M. Pages, *Radiochem. Radioanal. Lett.*, **49**(1), 37 (1981).
- 193) J. Jove, A. Cousson, M. Gasperin, *J. Less-Comm. Metals*, **139**, 345 (1988).
5. 7 7価ネプツニウム化合物
- 194) K. V. Ilyatov, M. Yu. Matuzenko, L. M. Krizhanskii, A. A. Chaikhorskii, *Soviet Radiochem.*, **17**(6), 792 (1975).
- 195) S. V. Tomilin, Yu. F. Volkov, I. I. Kapshukov, A. G. Rykov, *Soviet Radiochem.*, **23**(5), 570 (1981).
- 196) S. V. Tomilin, Yu. I. Volkov, I. I. Kapshukov, A. G. Rykov, *Soviet Radiochem.*, **23**(5), 574 (1981).
- 197) S. V. Tomilin, Yu. F. Volkov, G. I. Visyashcheva, I. I. Kapshukov, *Soviet Radiochem.*, **25**(1), 56 (1983).
- 198) N. N. Krot, M. P. Mefod'eva, F. A. Zakharova, T. V. Smirnova, A. D. Gel'man, *Soviet Radiochem.*, **10**(6), 617 (1968).
- 199) A. A. Chaikhorskii, E. V. Leikina, *Soviet Radiochem.*, **14**(3), 389 (1972).
- 200) N. N. Krot, M. P. Mefod'eva, T. V. Smirnova, A. D. Gel'man, *Soviet Radiochem.*, **10**(4), 403 (1968).
- 201) N. N. Krot, M. P. Mefod'eva, A. D. Gel'man, *Soviet Radiochem.*, **10**(6), 621 (1968).
- 202) K. Froehlich, P. Guetlich, C. Keller, *J. Chem. Soc. Daiton Trans.*, 971 (1972).
- 203) M. T. Ganzerli-Valentini, V. Maxia, S. Meloni, A. Martinelli, *Radiochem. Radioanal. Lett.*, **7**(3), 163 (1971).
- 204) S. K. Awasthi, L. Martinot, J. Fuger, G. Duyckaerts, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **7**, 145 (1971).

- 205) M. V. Nikonov, A. A. Bessonov, N. N. Krot, V. P. Perminov, *Radiochem.*, **36**(3), 262 (1993).
5. 8 ネプツニウム化合物のメスバウア分光研究に関する総説等
- 206) J. A. Stone, W. L. Pillinger, *Symp. Faraday Soc.*, **1**, 77 (1967).
- 207) J. A. Stone, W. L. Pillinger, *Phys. Rev.*, **168**(4), 1319 (1968).
- 208) B. D. Dunlap, G. M. Kalvius, S. L. Ruby, M. B. Brodsky, D. Cohen, *Phys. Rev.*, **171**(2), 316 (1968).
- 209) B. D. Dunlap, M. B. Brodsky, G. K. Shenoy, G. M. Kalvius, *Phys. Rev. B*, **1** (1), 44 (1970).
- 210) A. A. Chaikhorskii, *Soviet Radiochem.*, **17**(6), 796 (1975).
- 211) B. D. Dunlap, in "Mössbauer Isomer shifts", ed. by G. K. Shenoy, F. E. Wagner, North Holland, Amsterdam, p. 757 (1978).
- 212) D. G. Karraker, in "Mössbauer spectroscopy and its chemical applications" of *Advances in chemistry series*, ed. by J. G. Stevens, G. K. Shenoy, Amer. Chem. Soc., Washington D.C., p. 347 (1981).
- 213) J. M. Riedt, *Radiochimica Acta*, **32**, 105 (1983).
- 214) B. D. Dunlap, G. M. Kalvius, in Vol. 2 of "Handbook on the Physics and Chemistry of the Actinides", ed. by A. J. Freeman, G. H. Lander, Elsevier Sci. Pub., North Holland, Amsterdam, p. 329 (1985).
- 215) G. M. Kalvius, *J. Less-Common Metals*, **121**, 353 (1968).
- 216) J. Jove, A. Cousson, H. Abazli, A. Tabuteau, T. Thevenin, M. Pages, *Hyperf. Inter.*, **39**, 1 (1988).
- 217) G. M. Kalvius, *J. Nucl. Mater.*, **166**, 5 (1989).
- 218) J. Jove, L. He, J. Proust, M. Pages, O. pyykko, *J. Alloys Comp.*, **177**, 285 (1991).
- 219) A. Tabuteau, in Vol. 6 of "Handbook on the Physics and Chemistry of the Actinides", ed. by A. J. Freeman, C. Keller, Elsevier Sci. Pub., North Holland, Amsterdam, p. 367 (1991).

索引

3 価のウラン化合物	2
U(OOCH) ₃ ギ酸ウラン(III)	2
U ₂ (SO ₄) ₃ · 9H ₂ O 硫酸ウラン(III) · 9 水和物	2
(NH ₄)U(SO ₄) ₂ · 4H ₂ O アンモニウム · ウラン(III)硫酸複塩 · 4 水和物	2
4 価のウラン化合物	3
U(HCOO) ₄ ギ酸ウラン(IV)	3
U(CH ₃ CO ₂) ₄ 酢酸ウラン(IV)	3
U(C ₂ O ₄) ₂ · 6H ₂ O シュウ酸ウラン(IV) · 6 水和物	3
U(CCl ₃ CO ₂) ₄ · 2[OP(C ₆ H ₅) ₃] etc. トリクロロ酢酸ウラン(IV) · トリフェニールフォスフィンオキサイド 等	3
6 価のウラン化合物	4
[UO ₂ {OP(C ₆ H ₅) ₃ } ₂ (NO ₃) ₂] ジオキソジニトラトビス (トリフェニールフォスフィンオキサイド)ウラン(VI)	4
[UO ₂ {OP(C ₆ H ₅) ₃ } ₄](ClO ₄) ₂ ジオキソテトラキス (トリフェニールフォスフィンオキサイド)ウラン(VI) · 過塩素酸塩	4
[UO ₂ (C ₅ H ₇ O ₂) ₂ (C ₅ H ₅ N)] ジオキソビス(ペンタン-2,4-ジオナト)ピリジンウラン(VI)	4
[UO ₂ (NO ₃) ₂ (C ₁₀ H ₈ N ₂)] (2,2'-ビピリジル)ジニトラトジオキソウラン(VI)	5
[UO ₂ (NO ₃) ₂ (C ₁₂ H ₈ N ₂)] ジニトラトジオキソ(1,10-フェナントロリン)ウラン(VI)	5
[UO ₂ (NO ₃) ₂ (CH ₄ N ₂ O) ₂] af-ジニトラト-bd-ジオキソ-ce-ビス(ウレア)ウラン(VI)	5
[UO ₂ (C ₅ H ₇ O ₂) ₂ (H ₂ O)] アクオジオキソビス(ペンタン-2,4-ジオナト)ウラン(VI)	5
[UO ₂ (C ₁₅ H ₁₁ O ₂) ₂ (C ₅ H ₅ N)] ジオキソビス(1,3-ジフェニール-1,3-プロパンジオナト)ピリジン ウラン(VI)	6
[UClO ₂ (C ₂ Cl ₃ O ₂)(C ₁₈ H ₁₅ OP) ₂ · CH ₂ Cl ₂] クロロジオキソ(トリクロロアセタト) ビス(トリフェニールフォスフィンオキサイド)ウラン(VI) · ジクロロメタン	6
NaUO ₂ (O ₂ CCH ₃) ₃ 酢酸ナトリウム · ウラニル(VI)	6
[UO ₂ (NO ₃) ₂ (C ₁₀ H ₈ N ₂ O ₂)] (2,2'-ビピリジン N,N'-ジオキサイド) ジニトラトジオキソウラン(VI)	6
[UO ₂ (NO ₃) ₂ (C ₁₀ H ₈ N ₂ O ₂) ₂] · 4H ₂ O (2,2'-ビピリジン N,N'-ジオキサイド) ジニトラトジオキソウラン(VI) · 4 水和物	7
[UO ₂ (NO ₃) ₂ (C ₅ H ₅ N) ₂] ジニトラトジオキソビス(ピリジン)ウラン(VI)	7
[H ₃ O][UO ₂ (C ₆ H ₄ OHCO ₂) ₃] · 5H ₂ O オキソニウム · ジオキソトリス(サリチラト) ウラン(VI)塩 · 5 水和物	7
UO ₂ (CH ₃ COO) ₂ · 2H ₂ O 酢酸ウラニル(VI) · 2 水和物	7
[UO ₂ (C ₆ H ₄ NO ₂) ₂ (H ₂ O) ₂] ジアクオジオキソビス (ピリジン-3-カルボキシラト)ウラン(VI)	8
[(UO ₂) ₂ O ₂ {OP(C ₆ H ₅) ₃ } ₆](ClO ₄) ₂ ビスジオキソ · パーオキシ · ヘキサキス(トリ フェニールフォスフィンオキサイド)ウラン(VI) · 過塩素酸塩	8
[UO ₂ (C ₂ H ₅ COO) ₂] · [HCON(CH ₃) ₂]プロピオン酸ウラン(VI) · ジメチルホルムアミド塩 ..	8
[C ₁₀ H ₁₀ N ₂][U ₂ O ₄ (OH) ₂ (NO ₃) ₄] · H ₂ O 4,4'-ビピリジニウム · ジ-μ-ヒドロキソ-ビス[ジニトラトジオキソウラン酸塩(VI)] · 1 水和物	9

$\text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 硫酸ウラニル(VI)・1 硫酸 5 水和物	9
UO_2CO_3 炭酸ウラニル(VI)	9
$\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ シュウ酸ウラニル(VI)・3 水和物	10
$\text{UO}_2(\text{OH})_2$ 無水水酸化ウラニル(VI)	10
二酸化ネプツニウムからのネプツニウム 5 及び 6 価貯蔵溶液の調製	11
3 価のネプツニウム化合物	11
$\text{Np}(\text{OOCH}_3)_3$ ギ酸ネプツニウム(III)	11
$\text{Np}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 及び $\text{Np}(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 硫酸ネプツニウム(III)水和物	12
$\text{K}_5\text{Np}(\text{SO}_4)_4$ または $\text{K}_5\text{Np}(\text{SO}_4)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ カリウム・ネプツニウム(III)硫酸複塩	12
$(\text{NH}_4)\text{Np}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ アンモニウム・ネプツニウム(III)硫酸複塩	12
4 価のネプツニウム化合物	13
$(\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2)[\text{Np}(\text{NO}_3)_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 硝酸ネプツニウム(IV)ジピリジン塩 2 水和物	13
$\text{Np}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ シュウ酸ネプツニウム・6 水和物	13
$\text{Np}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 硫酸ネプツニウム(IV)・4 水和物	13
$\text{Na}_{10}\text{Np}_2(\text{SO}_4)_9 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ナトリウム・ネプツニウム(IV)硫酸複塩	14
$\text{Np}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_4$ テトラキス(アセチルアセトナト)ネプツニウム(IV)	14
$\text{Np}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 及び $\text{Np}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Cl}$ テトラキス(η -シクロペンタジエニル)ネプツニウム(IV) 及びクロトリス(η -シクロペンタジエニル)ネプツニウム(IV)	14
$\text{Np}(\text{C}_8\text{H}_8)_2$ ビス(シクロオクタテトラエニル)ネプツニウム(IV)	15
$\text{Np}(\text{Cp})_3\text{R}$ トリス(シクロペンタジエニル)アルキルネプツニウム(IV)	15
5 価のネプツニウム化合物	16
$\text{Na}_4(\text{NpO}_2)_2\text{C}_{12}\text{O}_{12} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ビス(ジオキソベンゼンヘキサカルボキシリック ネプツニウム(V)・2 ナトリウム)・8 水和物 (ナトリウム・ネプツニウム(V) メリティック酸錯体)	16
$[(\text{NpO}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_4]$ テトラアクオフタリックジオキソネプツニウム(V)	17
$[\text{NpO}_2(\text{CH}_2\text{OHCO}_2)(\text{H}_2\text{O})]$ アクオグリコリックジオキソネプツニウム(V)	17
$(\text{NH}_4)[\text{NpO}_2(\text{OOCH})_2]$ ジオキソホルモキシネプツニウム(V)・アンモニウム	18
$[\text{NpO}_2(\text{OOCH})\text{H}_2\text{O}]$ アクオホルモキシジオキソネプツニウム(V)	18
$[(\text{NpO}_2)_2(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_4]$ テトラアクオマロニックジオキソネプツニウム(V)	18
$[\text{NH}_4\text{NpO}_2(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)]$ アンモニウムマロニックジオキソネプツニウム(V)	18
$[\text{NpO}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)(\text{H}_2\text{O})]$ アクオアセトキシジオキソネプツニウム(V)	19
$[\text{NpO}_2(\text{OOCCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)(\text{H}_2\text{O})_4]$ テトラアクオベンゾイックジオキソネプツニウム(V)	19
$(\text{NH}_4)_3[(\text{NpO}_2)_3(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_8]$ ジオキソオクタアクオトリ オキザラトネプツニル(V)・アンモニウム	19
$[\text{NpO}_2(\text{OOCCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)(\text{H}_2\text{O})_2]$ ジオキソジアクオプロピオナトネプツニル(V)	19
$[(\text{NpO}_2)(\text{NO}_3)(\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_3)(\text{H}_2\text{O})]$ ジオキソアクオジニトラト(ターピリジン) ネプツニウム(V)	20
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{NpO}_2\{(\text{OOC})_2\text{C}_6\text{H}_4\}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ジオキソビスフタリックネプツニウム(V)・ ヘキサアンミンコバルト・2 水和物	20
$\text{Cs}_3\text{NpO}_2\text{Cl}_4$ 塩化セシウムネプツニル(V)	20
$\text{CsNpO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})$ ジオキソアクオジクロロネプツニウム(V)セシウム	21
$(\text{NpO}_2)_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 硝酸ネプツニル(V)	21

[NpO ₂ {OC(NH ₂) ₂] ₅]ClO ₄ · H ₂ O 及び[NpO ₂ Cl {OC(NH ₂) ₂] ₄]	
ジオキソペンタウレアネプツニウム(V)過塩素酸 · 1 水和物	
及びジオキソクロロテトラウレアネプツニウム(V)	21
Cs ₂ NpO ₂ (CH ₃ COO) ₃ 三酢酸セシウムネプツニル(V)	22
[Co(NH ₃) ₆]H ₈ O ₃ [NpO ₂ (SO ₄) ₃] 硫酸ネプツニル(V)のヘキサアンミンコバルト(Ⅲ)塩	22
CsNpO ₂ (CrO ₄) · H ₂ O クロム酸セシウムネプツニル(V) · 1 水和物	23
Cs ₄ [(NpO ₂) ₃ Cl ₆ (NO ₃)H ₂ O] ジオキソアクオクロロニトラトネプツニウム(V)セ	23
NpO ₂ ClO ₄ · 4H ₂ O 過塩素酸ネプツニル(V) · 4 水和物	23
[NpO ₂ (PO(C ₆ H ₅) ₄)ClO ₄] ジオキソテトラキス(トリフェニールフォスフィンオキシド)	
ネプツニウム(V) · 過塩素酸塩	24
[NpO ₂ ([18-Crown-6])ClO ₄] ネプツニル(V) · クラウンエーテル[18]Crown-6]]	
包摂化合物	24
(NpO ₂) ₂ (C ₂ O ₄) · 6H ₂ O シュウ酸ネプツニル(V) · 6 水和物	24
NpO ₂ Cl · H ₂ O 塩化ネプツニル(V) · 1 水和物	25
(NpO ₂) ₂ SO ₄ · H ₂ O 硫酸ネプツニル(V) · 1 水和物	25
Cs ₇ (Np ^V O ₂)(Np ^{VI} O ₂) ₂ Cl ₁₂ セシウムネプツニル(V,VI混合原子価)塩化物	26
6 価のネプツニウム化合物	26
NpO ₂ CO ₃ 炭酸ネプツニル(VI)	26
K ₄ NpO ₂ (CO ₃) ₃ 炭酸カリウムネプツニル(VI)	27
[NpO ₂ {OP(C ₆ H ₅) ₃] ₂](NO ₃) ₂ ジニトラトジオキソビス	
(トリフェニールフォスフィンオキシド)ネプツニウム(VI)	27
[NpO ₂ (C ₅ H ₇ O ₂) ₂ (C ₅ H ₅ N)] ジオキソビス(ペンタン-2,4 ジオナト)	
ピリジンネプツニウム(VI)	27
Na[NpO ₂ (CH ₃ CO ₂) ₃] トリス(アセタト)ジオキソネプツニウム(VI) · ナトリウム	28
[NpO ₂ (C ₁₀ H ₈ N ₂)(CH ₃ CO ₂) ₂] ジアセタト(2,2'-ビピリジル)ジオキソネプツニウム(VI)	28
[(CH ₃) ₄ N] ₄ [NpO ₂ (CO ₃) ₃] · 8H ₂ O 炭酸ネプツニル(VI)	
テトラメチルアンモニウム · 8 水和物	28
Cs ₂ NpO ₂ Cl ₄ セシウム 4 塩化ネプツニル(VI)	28
NpO ₂ (OH) ₂ · nH ₂ O (n = 0 ~ 1) 水酸化ネプツニル(VI)の仲間	29
NpO ₂ (C ₂ O ₄) · 3H ₂ O シュウ酸ネプツニル · 3 水和物	30
ネプツニウムの 7 価	30
7 価のネプツニウム化合物	32
[Co(NH ₃) ₆][NpO ₄ (OH) ₂ (H ₂ O) ₂] ヘキサアンミンコバルトジアクアテトラオキシ	
ジヒドロキシルネプツニウム(VII)	32
MNpO ₄ (M = K, Rb, Cs) アルカリ · ネプツニウム(VII)混合酸化物	32
LiNpO ₄ · nH ₂ O (n = 2, 2.5, 4) 過ネプツニウム酸リチウム水和物	33
Cs ₃ NpO ₄ (OH) ₂ · 3H ₂ O 三セシウムテトラオキシジヒドロキシルネプツニウム(VII) ·	
3 水和物	33
Li[Co(NH ₃) ₆][Np ₂ O ₈](OH) ₂ · 2H ₂ O リチウムヘキサアンミンコバルトビス	
(テトラオキシ)ジヒドロキシル 2 ネプツニウム(VII) · 2 水和物	33
3 価ウラン化合物	34
4 価ウラン化合物	34

6 価ウラン化合物	35
4 価ネプツニウム化合物	35
5 価ネプツニウム化合物	35
6 価ネプツニウム化合物	36
7 価ネプツニウム化合物	36
ネプツニウム化合物のメスバウア分光研究に関する総説等	36

国際単位系 (SI) と換算表

表1 SI基本単位および補助単位

量	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	モル	mol
光度	カンデラ	cd
平面角	ラジアン	rad
立体角	ステラジアン	sr

表3 固有の名称をもつSI組立単位

量	名称	記号	他のSI単位による表現
周波数	ヘルツ	Hz	s ⁻¹
力	ニュートン	N	m·kg/s ²
圧力, 応力	パスカル	Pa	N/m ²
エネルギー, 仕事, 熱量	ジュール	J	N·m
工率, 放射束	ワット	W	J/s
電気量, 電荷	クーロン	C	A·s
電位, 電圧, 起電力	ボルト	V	W/A
静電容量	ファラド	F	C/V
電気抵抗	オーム	Ω	V/A
コンダクタンス	ジーメンズ	S	A/V
磁束	ウェーバ	Wb	V·s
磁束密度	テスラ	T	Wb/m ²
インダクタンス	ヘンリー	H	Wb/A
セルシウス温度	セルシウス度	°C	
光量	ルーメン	lm	cd·sr
照射度	ルクス	lx	lm/m ²
放射能	ベクレル	Bq	s ⁻¹
吸収線量	グレイ	Gy	J/kg
線量当量	シーベルト	Sv	J/kg

表2 SIと併用される単位

名称	記号
分, 時, 日	min, h, d
度, 分, 秒	°, ', "
リットル	l, L
トン	t
電子ボルト	eV
原子質量単位	u

1 eV = 1.60218 × 10⁻¹⁹ J

1 u = 1.66054 × 10⁻²⁷ kg

表4 SIと共に暫定的に維持される単位

名称	記号
オングストローム	Å
バ	b
バ	bar
ガ	Gal
キュリー	Ci
レントゲン	R
ラ	rad
レ	rem

1 Å = 0.1 nm = 10⁻¹⁰ m

1 b = 100 fm² = 10⁻²⁸ m²

1 bar = 0.1 MPa = 10⁵ Pa

1 Gal = 1 cm/s² = 10⁻² m/s²

1 Ci = 3.7 × 10¹⁰ Bq

1 R = 2.58 × 10⁻⁴ C/kg

1 rad = 1 cGy = 10⁻² Gy

1 rem = 1 cSv = 10⁻² Sv

表5 SI接頭語

倍数	接頭語	記号
10 ¹⁸	エクサ	E
10 ¹⁵	ペタ	P
10 ¹²	テラ	T
10 ⁹	ギガ	G
10 ⁶	メガ	M
10 ³	キロ	k
10 ²	ヘクト	h
10 ¹	デカ	da
10 ⁻¹	デシ	d
10 ⁻²	センチ	c
10 ⁻³	ミリ	m
10 ⁻⁶	マイクロ	μ
10 ⁻⁹	ナノ	n
10 ⁻¹²	ピコ	p
10 ⁻¹⁵	フェムト	f
10 ⁻¹⁸	アト	a

(注)

- 表1-5は「国際単位系」第5版, 国際度量衡局 1985年刊行による。ただし, 1 eV および 1 uの値はCODATAの1986年推奨値によった。
- 表4には海里, ノット, アール, ヘクタールも含まれているが日常の単位なのでここでは省略した。
- barは, JISでは流体の圧力を表わす場合に限り表2のカテゴリーに分類されている。
- EC閣僚理事会指令では bar, barn および「血圧の単位」mmHgを表2のカテゴリーに入れている。

換算表

力	N (=10 ⁵ dyn)	kgf	lbf
	1	0.101972	0.224809
	9.80665	1	2.20462
	4.44822	0.453592	1

粘度 1 Pa·s(N·s/m²) = 10 P(ポアズ)(g/(cm·s))

動粘度 1 m²/s = 10⁴St(ストークス)(cm²/s)

圧	MPa (=10 bar)	kgf/cm ²	atm	mmHg(Torr)	lbf/in ² (psi)
	1	10.1972	9.86923	7.50062 × 10 ³	145.038
力	0.0980665	1	0.967841	735.559	14.2233
	0.101325	1.03323	1	760	14.6959
	1.33322 × 10 ⁻⁴	1.35951 × 10 ⁻³	1.31579 × 10 ⁻³	1	1.93368 × 10 ⁻²
	6.89476 × 10 ⁻³	7.03070 × 10 ⁻²	6.80460 × 10 ⁻²	51.7149	1

エネルギー・仕事・熱量	J (=10 ⁷ erg)	kgf·m	kW·h	cal(計量法)	Btu	ft·lbf	eV
	1	0.101972	2.77778 × 10 ⁻⁷	0.238889	9.47813 × 10 ⁻⁴	0.737562	6.24150 × 10 ¹⁸
	9.80665	1	2.72407 × 10 ⁻⁶	2.34270	9.29487 × 10 ⁻³	7.23301	6.12082 × 10 ¹⁹
	3.6 × 10 ⁶	3.67098 × 10 ⁵	1	8.59999 × 10 ⁵	3412.13	2.65522 × 10 ⁶	2.24694 × 10 ²⁵
	4.18605	0.426858	1.16279 × 10 ⁻⁶	1	3.96759 × 10 ⁻³	3.08747	2.61272 × 10 ¹⁹
	1055.06	107.586	2.93072 × 10 ⁻⁴	252.042	1	778.172	6.58515 × 10 ²¹
	1.35582	0.138255	3.76616 × 10 ⁻⁷	0.323890	1.28506 × 10 ⁻³	1	8.46233 × 10 ¹⁸
	1.60218 × 10 ¹⁹	1.63377 × 10 ²⁰	4.45050 × 10 ⁻²⁶	3.82743 × 10 ⁻²⁰	1.51857 × 10 ⁻²²	1.18171 × 10 ⁻¹⁹	1

1 cal = 4.18605 J(計量法)
 = 4.184 J(熱化学)
 = 4.1855 J(15 °C)
 = 4.1868 J(国際蒸気表)
 仕事率 1 PS(仏馬力)
 = 75 kgf·m/s
 = 735.499 W

放射能	Bq	Ci
	1	2.70270 × 10 ⁻¹¹
	3.7 × 10 ¹⁰	1

吸収線量	Gy	rad
	1	100
	0.01	1

照射線量	C/kg	R
	1	3876
	2.58 × 10 ⁻⁴	1

線量当量	Sv	rem
	1	100
	0.01	1

溶液系からのウラン及びネプツニウム化合物合成法

R100

古紙配合率100%
白色度70%再生紙を使用しています。