

JAERI-Review

2002-040



JP0350025



N.N.KROT教授のネプツニウム化合物合成・回収・  
再利用法等に関する資料

2003年1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, Ibarakiken 319-1195, Japan.

## N. N. KROT 教授のネプツニウム化合物合成・回収・ 再利用法等に関する資料

日本原子力研究所東海研究所物質科学研究部  
佐伯 正克\*

(2002年11月13日受理)

Krot 教授 (ロシア科学アカデミー・物理化学研究所・超ウラン化学研究室長) は、当時の先端基礎研究センター・アクチノイドメスバウア分光研究グループの招聘に応じ、1997年1月16日(木曜日)から1997年2月28日(金曜日)までの45日間、日本原子力研究所・東海研究所に滞在した。

この間に、多くのメモを作成し、当時のアクチノイドメスバウア分光研究グループに残して下さった。これは、それらのメモをまとめたものである。

内容は多岐にわたり、実験室におけるネプツニウムの回収再利用法、滞在期間中に合成した化合物の合成法の記録、それらの化合物からのネプツニウムの回収再利用法、合成しやすいネプツニウム3, 6, 7価の化合物に関する合成法等である。

また、Krot 教授の滞在期間中の研究室での討論内容で、特記すべき点のまとめを加えた。

---

東海研究所：〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根2-4

\*特別研究員

## Records on Synthesis of Neptunium Compounds, Recovery and Reuse of Neptunium by Professor N. N. KROT

Masakatsu SAEKI\*

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

(Received November 13, 2002)

Professor Krot (Head of the Laboratory of Transuranium Elements Chemistry, Institute of Physical Chemistry, Russian Academy of Sciences) stayed at Tokai Research Establishment, Japan Atomic Energy Research Institute for 45 days from January 16, 1997 to February 28, 1997 by an invitation of the Research group for Moessbauer Spectroscopy of Actinoids, Advanced Science Research Center.

In the mean-time, Professor Krot left many memoranda on actinide research for the Research group. This is a compilation of those memoranda in Japanese translation.

The contents include many topics, "synthesis of neptunium compounds in valence states of 3, 6 and 7", "method for recovery and reuse of neptunium from compounds in a laboratory", "records of the neptunium compounds synthesized during his stay", and so on.

Also, important contents of discussions with Professor Krot in the Research Group are summarized.

Keywords : N. N. Krot, Neptunium, Compounds, Recovery, Reuse, Moessbauer Spectroscopy, Actinoids, Valence States of 3, 6, 7.

---

\*Scientific Consultant

## 目次

1. はじめに	1
2. ロシア科学アカデミー・物理化学研究所・超ウラン化学研究室におけるネプツニウム回収法	2
3. メスバウア効果研究用に準備した幾つかのネプツニウム化合物について	5
4. メスバウア分光研究用に作成した試料からの推奨すべきネプツニウム回収法	12
5. 水酸化ネプツニル(VI)結晶の望ましい合成法	14
6. メスバウア効果の研究に適したネプツニウム化合物	15
7. 水溶液系で合成されるネプツニウム化合物の構造と物性研究に必要な装置類	19
8. 研究室における Krot 教授との討論のうち特記すべき事項	20
謝辞	23

## Contents

1. Introduction .....	1
2. Method for Recovery of Neptunium in the Laboratory of Transuranium Elements Chemistry, Institute of Physical Chemistry, Russian Academy of Sciences.....	2
3. On the Preparation of Some Neptunium Compounds for Moessbauer Effect Measurements.....	5
4. Some Recommendations on the Recovery of Neptunium from Samples after Moessbauer Effect Measurements.....	12
5. The Prospective Methods of $\text{NpO}_2(\text{OH})_2$ Preparation in Crystalline Form..	14
6. Possible Objects for Moessbauer Effect Measurements.....	15
7. Equipments for the Investigation of Structures and Main Properties of Neptunium Compounds Separated from Solutions.....	19
8. Important Contents of Discussions with Professor Krot in the Research Group.....	20
Acknowledgements.....	23

## 1. はじめに

Krot 教授は、当時の先端基礎研究センター・アクチノイドメスバウア分光研究グループの招聘に応じ、1997年1月16日（木曜日）から1997年2月28日（金曜日）までの45日間、日本原子力研究所・東海研究所に滞在した。

この間に、多くのメモを作成し、当時のアクチノイドメスバウア分光研究グループに残して下さった。教授の滞在からかなりの時間が経過しているが、残されたメモは今後のアクチノイド研究、特にネプツニウムの研究にとって有益なものであり、日本語に翻訳し纏めておくことは意義のあることと考え、訳出した。

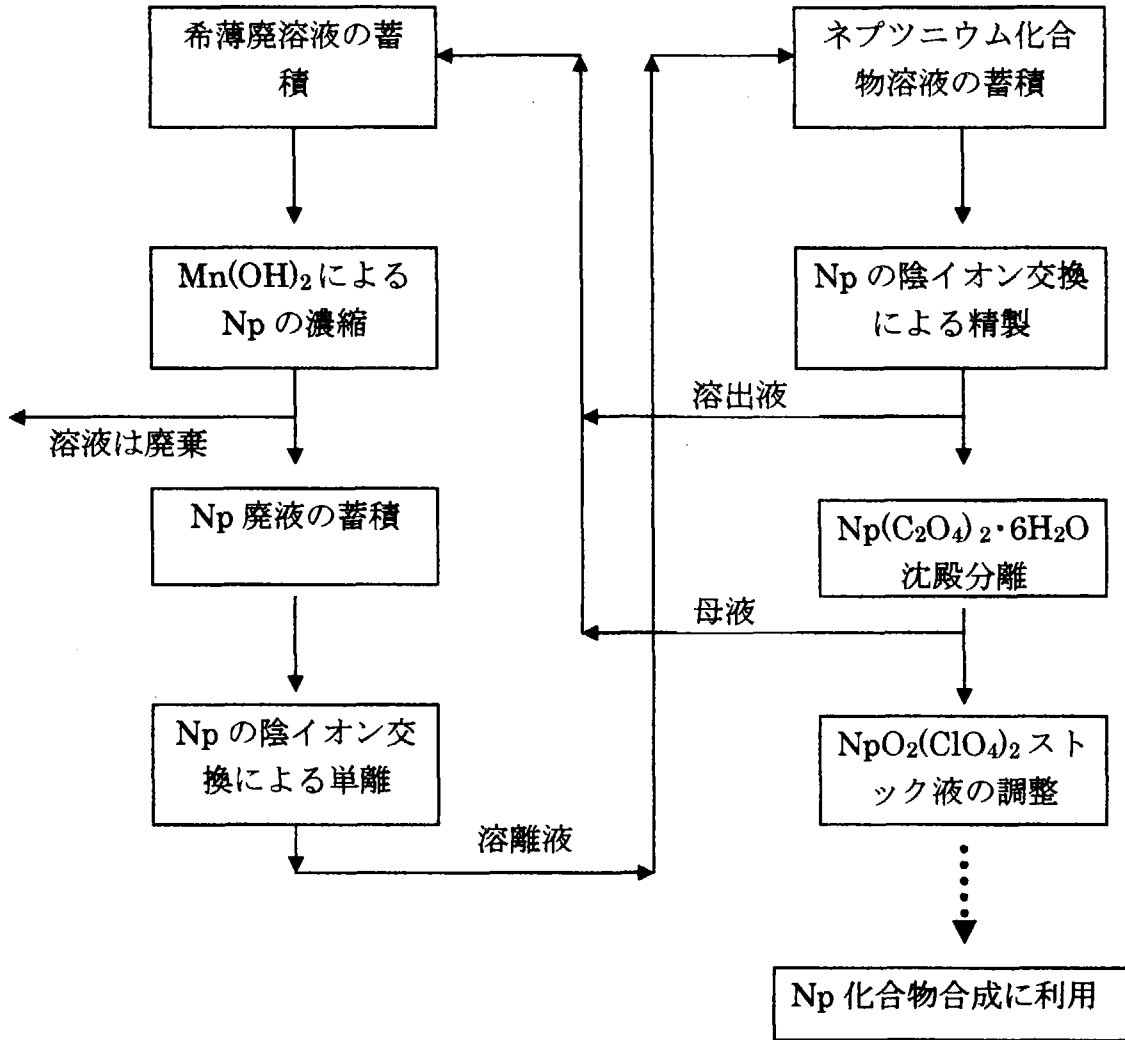
Krot 教授が滞在期間中に書き残した資料は以下のとおりである。

1. ロシア科学アカデミー・物理化学研究所・超ウラン化学研究室におけるネプツニウム回収法
2. メスバウア効果研究用に準備した幾つかのネプツニウム化合物について
3. メスバウア分光研究用に作成した試料からの推奨すべきネプツニウム回収法
4. 水酸化ネプツニル(VI)結晶の望ましい合成法
5. メスバウア効果の研究に適したネプツニウム化合物
6. 水溶液系で合成されるネプツニウム化合物の構造と物性研究に必要な装置類

以上の資料に加え、実験室での教授との討論で、特記すべき内容を纏めた。

2. ロシア科学アカデミー・物理化学研究所・超ウラン化学研究室

におけるネプツニウム回収法



注

1.  $\text{Mn}(\text{OH})_2$ による濃縮に用いる Np 廃溶液は、浮遊物を除いておくべきである。全ての固形物は濃硝酸で処理し、放射能測定後、廃棄または希廃液溜に戻す。
2. 陰イオン交換精製では、常に溶液は浮遊物を含んではいけない。
3. アンモニウム基あるいはアルカリ金属のみを含む Np 化合物溶液は、陰イオン交換することなく、Np(IV)シュウ酸塩により直接回収することができる。



(1) Np あるいは他の TRU 同位体の  $Mn(OH)_2$  による濃縮について

pH > 10 の溶液からの水酸化マンガンの沈殿は、トレース量の 7 価より低い如何なる酸化状態のウラン及び超ウラン元素でも完全に吸着することが出来る。このプロセスはシュウ酸、EDTA 及び DTPA の様な他の陰イオン存在下であっても実行可能である。しかし、高濃度のクエン酸及び酒石酸イオンの存在は、許容しない。 $Mn(OH)_2$  の酸化を避けるため、最初にヒドラジンあるいはヒドロキシルアミンを 0.05~0.1 M になるよう添加する必要がある。

## (1. 1) 試薬

1. 20 - 40 % NaOH あるいは KOH 溶液
2. 20 - 100 mg/ml 濃度領域の  $Mn^{2+}$  の濃度既知の溶液
3. 濃硝酸及び 1 - 3 M の希硝酸溶液
4. 2 - 8 M 濃度領域の濃度既知の  $N_2H_4 \cdot HNO_3$ 、 $N_2H_4 \cdot H_2O$  または  $NH_2OH \cdot HCl$  溶液

## (1. 2) 手順

廃溶液は酸濃度 0.01-2 M の間に調整する。溶液がアルカリ性の場合は、濃硝酸で、pH = 3-1 に調整する。濃い酸性溶液の場合には、もし必要なら、蒸発濃縮し、酸濃度 2 M 以下に希釈する。その後、 $Mn^{2+}$  溶液と  $N_2H_4$ (or  $NH_2OH$ ) 溶液を、濃度がそれぞれ約 0.5 - 1 g/l 及び約 0.1 M になるよう添加する。70 - 90 °C に加熱後、20 - 40 % NaOH 溶液を pH = 10-13 になるようゆっくりと添加する。もし出発溶液に多量のシュウ酸イオンを含む場合には、NaOH 溶液の代わりに KOH 溶液を使用すべきである。 $Mn(OH)_2$  沈殿を 1 時間以上凝集した後、濾紙を用い濾過する。ついで、少量の NaOH あるいは  $N_2H_4$ (or  $NH_2OH$ ) を含む水で数回沈殿を洗浄後、70 - 90 °C の 0.1 - 0.2 M  $H_2O_2$  を含む 1-3 M 硝酸で、ゆっくりと濾紙上の沈殿を溶解する。濾紙は数回洗浄後、可燃性廃棄物として廃棄する。母液と洗浄液は蒸発濃縮後、希薄 Np 廃液として貯蔵する。本法は、希薄 Np 廃液がかなりの量蓄積したとき実施するのが適当である。この回収方法は、濃い TRU 溶液の精製の場合と同じである (後述参照)。

## (2) 陰イオン交換法による Np の単離と精製法について

本法は、強塩基性陰イオン交換樹脂を用い、7-8 M の  $HNO_3$  溶液から、Np(IV) を吸着するものである。Np を Pu や Th を除く他の不純物から高純度に精製することが出来る。しかし、他に述べる本法の改良法により、Pu からもまた Np を分離可能である。

## (2. 1) 試薬

1. 濃硝酸及び 7-8 M と 0.2-0.3 M 硝酸
2. 2-8 M の間の既知濃度の  $\text{H}_2\text{O}_2$  溶液
3. マクロポーラスなビニールピリジン型陰イオン交換樹脂

### (2. 2) 手順

ネプツニウム溶液を濃硝酸あるいは希硝酸を用い 7-8 M に調整し、さらに  $\text{H}_2\text{O}_2$  を約 0.5 g/l 過剰になるよう加える。その溶液を 40-50 °C に約 30 分間加熱し、もし必要なら濾紙で濾過する。ついで、溶液をイオン交換樹脂で充填したカラムに、流速 0.2-0.3 ml/min · cm<sup>2</sup> で通す。樹脂の量は精製すべき Np 40 mg 当たり、1 g 以下にならないようにしなければならない。Np(IV) を吸着後、7-8 M 硝酸で、カラム容積の 6-10 倍洗浄する。ネプツニウムの溶離は 0.2-0.3 M 硝酸を用い、60 °C でカラム容積の 6-7 倍行う、溶離温度が室温の場合には、非常にゆっくり溶離すること。溶離液はシュウ酸塩精製に用いるか、直接 wet salts まで濃縮し、水か希硝酸で溶解し硝酸貯蔵液とする。吸着時の流出液及び溶離後のカラム洗浄液は、濃縮後希薄廃溶液に加える。

### (3) シュウ酸塩沈殿法によるネプツニウムの精製について

本法は、5-6 M 硝酸中において、Np(V, VI) を Np(IV) に還元し、硝酸を 2 M に希釈後、シュウ酸を加えシュウ酸ネプツニウムを沈殿させるものである。

#### (3. 1) 試薬

1. 0.9-1 M シュウ酸溶液
2. 0.3 M 硝酸 + 0.01 M シュウ酸溶液 (洗浄液)
3. 濃過酸化水素溶液
4. 濃硝酸

#### (3. 2) 手順

出発溶液は固体状粒子を含んでいてはいけない。ネプツニウムの濃度は 2-15 g/l、硝酸濃度は 5-6 M の範囲がよい。時計皿を載せたビーカーで、溶液を 50-60 °C に加熱し、濃  $\text{H}_2\text{O}_2$  溶液を  $\text{H}_2\text{O}_2$  濃度が 0.2 M 以上になるよう加える。15-20 分放置後、上記溶液に 0.9-1 M シュウ酸溶液を 0.2 M 以上過剰になるよう加える。ついで、水により約 3 倍に希釈する。嵩だかな灰色沈殿は 1 から 3 時間の間に、濃緑色の堅い(dense)結晶に変化する。減圧濾過し、沈殿を水または 0.3 M 硝酸 + 0.01 M シュウ酸溶液混合液 (混合液が望ましい) で洗浄後、ビーカーに集める。そのビーカーに濃硝酸 10 ml を添加し、時計皿を載せ、褐色の溶液になるまで加熱後、wet salts まで蒸発させる。ネプツニウムの硝酸塩を蒸留水に溶解する。その結果、若干酸性の Np(VI) の硝酸塩貯蔵溶液が得られる。

### 3. メスバウア効果研究用に準備した幾つかの

#### ネプツニウム化合物について

##### 1. 二酸化ネプツニウムからのネプツニウム 5 及び 6 価貯蔵溶液の調整

1.310 g の  $\text{NpO}_2$  を約 25 ml の濃硝酸により、若干沸騰させながら約 8 時間加熱する。得られた溶液を wet salts まで加熱濃縮し、残渣を蒸留水に溶解し、ガラス製フラスコに貯蔵する。この若干酸性のネプツニウム 6 価溶液は、25 ml に希釈した場合、そのネプツニウム濃度は 0.1948 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  $\text{NaNO}_2$  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、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 0.19 M である。

##### 2. マロン酸アンモニウムネプツニル(V)複塩 ( $\text{NH}_4\text{NpO}_2\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4$ ) の調整

マロン酸ネプツニウムのアンモニウム複塩の合成は、文献[1]に従った。手順は以下のとおりである。

約 0.19 M のネプツニウム(V)貯蔵溶液 2.5 ml を約 8 ml に蒸留水で希釈し、70 °C まで加熱した後、 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4$  の 0.5 M 溶液 2 ml を加え、生成した灰色の細かい沈殿を凝集させるため、約 2 時間室温で放置した。その後、沈殿を減圧濾過し、蒸留水で洗浄後、空気流で乾燥した。最終の生成物は、重量約 180 mg であり、メスバウア分光測定用黒鉛製容器に収めた。生成物のうち数 mg は、X線による相分析に回した。その結果は、生成物が文献[1]に示されている  $\text{NH}_4\text{NpO}_2\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4$  と同一物であることを示した。

$\text{NH}_4\text{NpO}_2\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4$  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。残念ながら、ネプツニウムの  $D_{6h}$  配位は球対象であり、 $\text{NpO}_2^+$  の主吸収バンドは現れない。従って、 $\text{NH}_4\text{NpO}_2\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4$  の構造中に、陽イオン-陽イオン結合が存在するか否かはスペクトル法では確認できない。これを解決するためには、X線による単結晶構造解析が必要である。

### 3. フタル酸ネプツニル(V) ( $C_6H_4(COO)_2(NpO_2)_2 \cdot nH_2O$ )の合成と結果

$NpO_2^+$ の陽イオン-陽イオン結合 (CCB) は、最初にネプツニル(V)のメリテック酸及びパイロメリテック酸の固体化合物中に見いだされた[2,3]。メリテック酸塩 ( $Na_4(NpO_2)_2C_{12}O_{12} \cdot 8H_2O$ [2]) 中の CCB は特異な 2 量体型であった。この観点から、芳香族系カルボン酸の最も簡単な形を持つフタル酸塩について、その構造中の CCB について調べることは興味深いものである。この考えに基づき、フタル酸ネプツニル(V) ( $C_6H_4(COO)_2(NpO_2)_2 \cdot nH_2O$ ) を合成し、メスバウア分光法を含む幾つかの手法でその性質を調べることにする。

合成は2つの方法で行った。第1の方法は以下のとおりである。

約 0.5 m mol の水酸化ネプツニル(V)を硝酸ネプツニル(V)溶液から準備し、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。ガラス製遠沈管で、溶液を沸騰水浴上で約 2 時間加熱した。その結果、針状結晶が得られた。沈殿を分離し、約 3 ml の水で 2 回洗浄し、風乾した。

約 3 mg の試料 3 個を精密天秤(Sartorius)を用い精度  $\pm 0.005$  mg で量り取り、小さな白金るつぼに入れて約 800 °C で  $NpO_2$  まで焼成した。重量分析の結果、化合物中のネプツニウム含量は 3 回の測定で平均で 57.8 % (57.5, 58.2, 57.7) であった。この値は化合物  $C_6H_4(COO)_2(NpO_2)_2 \cdot 6H_2O$  の理論値 57.88 % に相当する。

文献[4]に述べられている方法に従った、化合物の電子吸収スペクトルを図 1 に示す。強いシングルバンドを示しており、溶液中の錯体の吸収に比べ、長波長側へシフトしている。通常規則性を考慮して [文献 5]、 $C_6H_4(COO)_2(NpO_2)_2 \cdot 6H_2O$  には赤道面に 5 つの酸素を配位した  $NpO_2^+$  が存在す

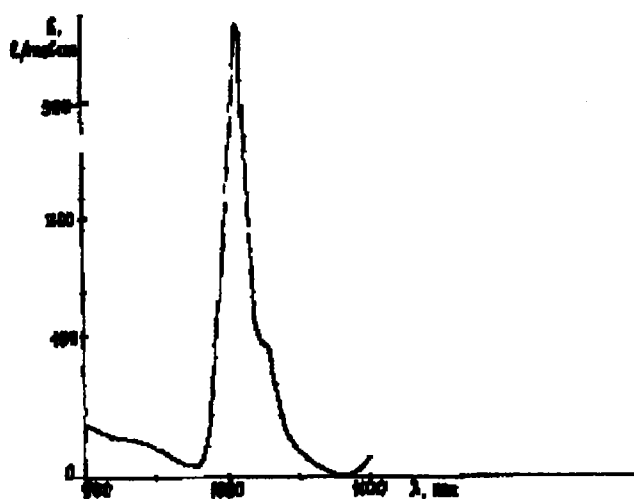


Fig. 1. Electron absorption spectrum of solid  $C_6H_4(COO)_2(NpO_2)_2 \cdot 6H_2O$

ると結論できる。また、化合物中には陽イオン-陽イオン結合 (CCB) が存在する。含まれる CCB は多分、2 座配位子として作用している。しかし、メ

リテイク酸塩の場合のような2量体は、電子吸収スペクトルが観測されていないのでこの化合物中には含まれない。

もう一つの合成法は以下のとおりである。約 0.19 M ネプツニル(V)溶液 3.5 ml を 0.2 M の  $(\text{NH}_4)_2(\text{OOC})_2\text{C}_6\text{H}_4$  溶液約 2.5 ml と混合し、約 95 °C で約 2 ml まで注意深く濃縮した。生成した結晶を減圧下で濾別し、水で洗浄後風乾した。145 mg の最終生成物を黒鉛製容器に収め、メスバウア分光を行った。化合物の一部を用い、X線回折を行った結果は、別の方法で作成した化合物の結果と一致した。

#### 4. ネプツニル(V)とギ酸の複塩 ( $\text{NH}_4\text{NpO}_2(\text{OOCH})_2$ ) の調整

$\text{NH}_4\text{NpO}_2(\text{OOCH})_2$  の調整は文献[6,7]に述べた方法に従った。手順は以下のとおりである。

約 0.19 M ネプツニル(V)溶液 3.4 ml を 1 ml まで濃縮し、約 10 M  $\text{NH}_4\text{OOCH} + 1 \text{ M CHOOH}$  約 2ml を加えた。溶液を混合後室温で約 3 時間放置した。この間に、灰色の沈殿が生成した。減圧濾過し、約 0 °C に冷却した少量の水で洗浄した。その後、沈殿を風乾した。 $\text{NH}_4\text{NpO}_2(\text{OOCH})_2$  の溶解度は大きいので、収率は低かった。僅か 107 mg の化合物をメスバウア分光と X線回折に供した。

$\text{NH}_4\text{NpO}_2(\text{OOCH})_2$  の構造中には、ネプツニル基が赤道面に 6 つの酸素を有し無限鎖を形成している。ネプツニウムの配位数は 8 であり、6 方両錐型である[7]。 $\text{NH}_4\text{NpO}_2(\text{OOCH})_2$  中に C C B は存在しない。

#### 5. ギ酸ネプツニル(V)一水塩 ( $\text{NpO}_2\text{OOCH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) の調整

$\text{NpO}_2\text{OOCH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  は最初水熱法で合成された[8]。後に、この化合物はネプツニル(V)溶液と小過剰の  $\text{NH}_4\text{OOCH}$  溶液を 85-100 °C に加熱することにより得られることが明らかになった[6]。これらの状況を考慮し、 $\text{NpO}_2\text{OOCH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  の合成を以下のように行った。

4M  $\text{NH}_4\text{OOCH}$  溶液 0.4 ml と 2M  $\text{CHOOH}$  溶液 0.3 ml を約 0.12 M の硝酸ネプツニル(V)溶液 5 ml に加え、混合液を水浴上で約 3 時間加熱した。蒸発により溶液の最終容量は約 3 ml になった。生成した結晶を室温に冷却後減圧濾過し、水で洗浄後、空気流で乾燥した。約 116 mg の化合物を黒鉛製容器に入れメスバウア効果測定用とした。少量を X線解析用に回した。測定結果は、既報[8]の粉末 X線パターンと一致した。

文献[8]で報告されているように、ギ酸ネプツニル(V)一水塩の構造中には、 $\text{NpO}_2^+$  が相互に配位した C C B 平面網が形成されている。個々の  $\text{NpO}_2^+$  イオンは 2 つの隣り合った  $\text{NpO}_2^+$  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。

$\text{NpO}_2\text{OOCH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  のメスバウアスペクトルに関し、簡単な情報がある[9]。しかしながら、構造上の著しい変化に着目して、ギ酸-酢酸-プロピオン酸の一連の塩についてメスバウア効果を調べることは、意義のあることと思われる。

#### 6. 硝酸ネプツニル(V) ( $(\text{NpO}_2)_2(\text{NO}_3)_2\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) の調整

$(\text{NpO}_2)_2(\text{NO}_3)_2\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  の調整法にはいくつもの方法があるが、ここでは文献[10]に述べられている方法に従うことにする。

約 0.2 M の  $\text{NpO}_2\text{NO}_3$  溶液約 2.5 ml を約 95 °C で 0.3 ml 程度まで蒸発濃縮し、小さなビーカー中で、室温で放置し更に蒸発させ結晶化させた。数時間後にビーカー中には非常に堅い結晶が得られた。スパチュラでビーカー壁から結晶をはがし、粉末X線回折法で文献[11]の結果と比較し、 $(\text{NpO}_2)_2(\text{NO}_3)_2\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  と同定した。約 150 mg の化合物を黒鉛製容器に入れ、メスバウア効果測定に供した。

$(\text{NpO}_2)_2(\text{NO}_3)_2\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  の構造中には、 $\text{NpO}_2^+$  イオンの赤道面に酸素原子が5と6配位する2種類が存在することが分かっている[11]。5方両錐型の  $\text{NpO}_2^+$  イオンは2座配位子として、 $\text{NpO}_2^+$  イオンと相互に結合している。6配位の  $\text{NpO}_2^+$  イオンは1座配位子として作用している。

#### 7. アンモニアとシュウ酸ネプツニル(V)複塩 ( $\text{NH}_4\text{NpO}_2\text{C}_2\text{O}_4\cdot 2/3\text{H}_2\text{O}$ ) の調整

$\text{NH}_4\text{NpO}_2\text{C}_2\text{O}_4\cdot 2/3\text{H}_2\text{O}$  の調整は、文献[12,13]に従った。

約 0.2 M の  $\text{NpO}_2\text{NO}_3$  溶液約 4 ml を水で 8 ml に希釈し、0.25 M のシュウ酸アンモニウム溶液 4 ml と混合した。その溶液を室温で放置し、ゆっくりと蒸発させた。約 4 ml まで濃縮した段階で、緑色の結晶を得た。固相を減圧濾過分離し、数回水で洗浄後、空気流で乾燥した。粉末X線回折法で文献[13]に報告されている構造と同一であることを確認した。その構造中には、3つのネプツニル基が互いに1座配位子として結合している。結晶中の  $\text{NpO}_2^+$  イオンは5方両錐型構造をしている。

黒鉛容器中には 164 mg の化合物を詰め、メスバウア分光用とした。

#### 8. プロピオン酸ネプツニル(V) ( $\text{NpO}_2\text{OCC}_2\text{H}_5\cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) の調整

ギ酸ネプツニル(V)-水塩[6]及び酢酸ネプツニル(V)-水塩[14]の合成条件を考慮し、 $\text{NpO}_2\text{OCC}_2\text{H}_5\cdot \text{H}_2\text{O}$  の組成を仮定して、以下の方法を用いた。

約 0.15 M の  $\text{NpO}_2\text{NO}_3$  中性溶液約 4 ml を 0.5 M のプロピオン酸ナトリ

ウム溶液 2.5 ml と混合し、約 2 ml まで濃縮した。蒸発濃縮中に緑色の結晶が生成した。その結晶の溶解度は、冷却中に著しく増加した、多分、他の化合物に変化したためと思われる。従って、結晶の濾過は母液が熱いうちに減圧濾過法で行った。少量の水で洗浄し空気流中で乾燥した。約 210 mg の化合物を黒鉛容器に詰めメスバウア分光に供した。

#### 9. ネプツニウム(VII)化合物 ( $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{NpO}_4(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) の調整

7価ネプツニウムは LiOH 中の6価ネプツニウムを  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  陰イオンで酸化して準備した。初期には、6価ネプツニウムの過硫酸イオンによる酸化は、NaOH 溶液中でのみ研究されていた[15]。従って、LiOH 中で  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  陰イオンで酸化するために、少し予備実験を行った。その結果、0.5-0.7 M の LiOH 溶液中 0.05-0.1 M の  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  存在下で、70-80 °C に約 30 分加熱することで酸化されることが明らかになった。これらの条件下で、6価ネプツニウムは定量的に7価に酸化されるが、7価ネプツニウムの一部が  $\text{KNpO}_4$  あるいは  $\text{LiNpO}_4$  の形で沈殿する。これらの化合物は、濃い LiOH 溶液で溶解することが出来る。これらのことを考慮に入れ、 $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{NpO}_4(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  は以下のようにして合成した。

3 mmol の  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  を含む約 50 ml の LiOH 溶液を約 70 °C に加熱し、0.194 M の硝酸ネプツニル(VI)溶液 4.5 ml を加え、混合液を 70-80 °C に 15 分間保った。3 mmol の  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  を再び加え、同じ条件下で更に 15 分酸化した。冷却後溶液をデカンテーションで除き、黒色の細かい沈殿( $\text{KNpO}_4$ )を濃 LiOH 溶液約 10 ml で処理した。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 の  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$  溶液を加え、激しく混合し、 $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{NpO}_4(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  を沈殿させた。生成した濃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した。約 200 mg の化合物を黒鉛容器に詰めメスバウア分光に供した。XRD 解析も実施した。

#### 10. セシウムとネプツニウム(IV)複硝酸塩 ( $\text{Cs}_2\text{Np}(\text{NO}_3)_6$ ) の調整

ネプツニウム(IV)と大きな陽イオンとの硝酸複塩に関する論文は非常に多い。いずれの場合にも、沈殿は濃い硝酸溶液から作成されており、それらの方法中での違いはネプツニウム(IV)の安定化法にのみ存在する。我々は、濃い硝酸中でのより高い酸化状態からの過酸化水素によるネプツニウム(IV)への還元法を採用している[16]。 $\text{Cs}_2\text{Np}(\text{NO}_3)_6$  の調整は以下のように行った。

約 0.2 M の硝酸ネプツニル(V)溶液 3 ml を 1 ml まで濃縮し、1.5 g/l\* の  $\text{CsNO}_3$  を含む濃硝酸(約 12.5 M)を 3 ml を加え約 60 °C まで加熱した。ついで、濃過酸化水素水 0.2 ml を加え、生成した沈殿を凝集するため、約 2 時間室温で

放置した。減圧濾過後、濃硝酸で洗浄し、空気流で乾燥した。化合物 467 mg を黒鉛容器に収納し、メスバウア分光用とした。(\*1.5 g は多すぎるので“1 リットル当たり”とした。)

一部は粉末X線回折用に供した。得られた粉末X線回折結果は、オリジナルである。これまでに、 $\text{Cs}_2\text{Np}(\text{NO}_3)_6$  や  $\text{Cs}_2\text{U}(\text{NO}_3)_6$  の同様なデータは報告されていない。しかしながら、 $\text{Cs}_2\text{Np}(\text{NO}_3)_6$  の構造に関しては、これまでの一般的経験から、 $(\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2)\text{Np}(\text{NO}_3)_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  の構造に類似していると期待できる [17]。これは  $\text{Cs}_2\text{Np}(\text{NO}_3)_6$  の構造中の Np は配位数が 12 であり、配位多面体構造は少し歪んだ 20 面体であることを意味している。

#### 参考文献

1. N.N.Krot, I.A. Charushnikova, T.V. Afonasieva, M.S. Grigoriev; *Radiokhimia*, 1993, 35(2), 14-29.
2. A. Cousson, S. Dabos, H. Abazli, T. Nutoux, M. Pages; *J. Less-Comm. Met.*, 1984, 99(2), 233-240.
3. A. Cousson; *Acta Crystal.*, 1985, C41(12), 1758-1761.
4. A.A.Bessonov, N.A. Budantseva, V.P. Perminov, A.M. Fedoseev, T.U. Afonasiev, N.N. Krot; *Radiokhimia*, 1990, 32(5), 24-31.
5. N.N. Krot, A.A.Bessonov, M.S. Grigoriev; *21<sup>emes</sup> J. des Actinides*, 1991, 169-171.
6. A.I. Logvis, A.A.Bessonov, N.N. Krot; *Radiokhimia*, 1994, 36(1), 6-9.
7. M.S. Grigoriev, I.A. Charushnikova, N.N. Krot, A.I. Yanovski, Yu.T. Struchkov; *Russian J. Inorg. Chem.*, 1994, 39(8), 1328-1331.
8. M.S. Grigoriev, A.I. Yanovski, Yu.T. Struchkov, A.A.Bessonov, T.V. Afonasieva, N.N. Krot; *Radiokhimia*, 1989, 31(4), 37-44.
9. M.S. Grigoriev; *Structure of the chemical compounds of neptunium(VII) and neptunium(V)*, Doctor thesis, Moscow, 1995.
10. A.A.Bessonov, T.V. Afonasieva, N.N. Krot; *Radiokhimia*, 1991, 33(3), 47-52.
11. M.S. Grigoriev, I.A. Charushnikova, N.N. Krot, A.I. Yanovski, Yu.T. Struchkov; *Russian J. Inorg. Chem.*, 1994, 39(2), 179-183 (E:167-171).
12. A.A.Bessonov, N.N. Krot; *Radiokhimia*, 1991, 33(3), 35-46.
13. M.S. Grigoriev, A.A.Bessonov, A.I. Yanovski, Yu.T. Struchkov, N.N. Krot; *Radiokhimia*, 1991, 33(5), 46-53.
14. A.A.Bessonov, M.S. Grigoriev, T.V. Afonasieva, N.N. Krot; *Radiokhimia*, 1989, 31(4), 33-37.



15. D. P. Shinov, N.N. Krot, A.D. Gelman: Radiokhimia, 1971, 13(1), 9-13.
16. N.N. Krot, L.G. Shuiskaya: Radiokhimia, 1971, 13(1), 79-83.
17. M.S. Grigoriev, A.I. Yanovski, N.N. Krot, Yu.T. Struchkov: Radiokhimia, 1987, 29(5), 574-579.

## 4. メスバウア分光研究用に作成した試料からの推奨すべき

## ネプツニウム回収法

1. ネプツニウム硝酸塩、 $(\text{NpO}_2)_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 

この化合物は、水に溶解すべきである。黒鉛微粉末を濾過で除き、希望の濃度に希釈することにより、ネプツニル(V)溶液が得られる。

## 2. ネプツニル(V)カルボン酸塩

ギ酸塩、ギ酸アンモニウム複塩、プロピオン酸塩、マロン酸塩、マロン酸アンモニウム複塩、酢酸塩、グリコール酸塩、シュウ酸アンモニウム複塩に関しては、化合物の化学状態（ネプツニウムの酸化状態）に依存し、2種類の回収法を使い分けるべきである。

- (1) 化合物を幾つかあるいは別々に、ネプツニル(V)濃度が 0.02-0.05 M の範囲になるよう、0.2-0.3 M の硝酸で溶解する。必要なら濾過してけん濁物を除き、やや過剰のアンモニア水を加える。ネプツニル(V)の水酸化物を凝集させてから、濾別し、数回水で洗浄する。沈殿を 0.3-0.5 M の硝酸で、過剰にならないよう注意深く溶解する。その結果、中性の硝酸ネプツニル(V)溶液が得られる。母液及び洗液は希薄ネプツニウム廃液溜に加える。
- (2) ネプツニル(V)濃度が 0.1-0.2 M の範囲になるよう、5-6 M の硝酸で溶解する。けん濁物を濾別後、濃  $\text{H}_2\text{O}_2$  溶液を濃度が約 0.2-0.3 M になるよう加える。ビーカーに時計皿を載せ、10-15 分間 50-60 °C に加熱後、シュウ酸濃度が約 0.2 M 過剰になるよう 0.9-1 M のシュウ酸溶液を添加する。4 価のシュウ酸ネプツニウムを、前述のシュウ酸塩による回収法にならって、作成する。シュウ酸ネプツニウム分離後の母液は蒸発し減容してから（この時、シュウ酸を分解するため、しばらく時計皿を載せ加熱すること）、希薄ネプツニウム廃液溜に加える。

## 3. フタル酸及び安息香酸ネプツニル(V)

これらの化合物を水にけん濁させ、アンモニア水で処理する。水酸化ネプツニル(V)の沈殿は硝酸に溶解し、上述の 2. (1) または (2) の方法により、それぞれ硝酸ネプツニル(V)またはネプツニル(VI)溶液とする。

4.  $\text{CsNp}(\text{NO}_3)_6$

この化合物は 10-15 ml の水に溶解し、2 M  $\text{NaNO}_3$  溶液数滴を加えた後、70-90 °C に加熱し、4 価を完全に 5 価に変化させる。その後、前述の 2. (1) の方法で回収する。

5. ネプツニウム(VII)の化合物

この化合物は 0.2-0.3 M の硝酸 10-20 ml に溶解し、 $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  溶液 2-3 滴を加え、70-80 °C に加熱する。ついで、過剰のアンモニア水により、水酸化ネプツニル(V)の沈殿を生成し、凝集後、濾過洗浄し、硝酸で溶解する。得られた溶液は、濃いネプツニウム化合物廃液溜に加える。廃液溜のネプツニウム精製は、シュウ酸法で行う。水酸化ネプツニル(V)の沈殿を濾別後の母液は、希薄ネプツニウム廃液溜に加える。

## 5. 水酸化ネプツニル(VI)結晶の望ましい合成法

1. 文献のデータ (Gmelin's Handbook, No.54, Uranium, C2 参照) によれば、 $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ は3つの形 ( $\alpha$ 型、 $\beta$ 型 (斜方晶系)、及び $\gamma$ 型 (単斜晶系))、で存在する。 $\alpha$ 型は300℃以上でのみ得られ、 $\gamma$ 型は $\epsilon\text{-UO}_3$ から得られる。最も一般的な $\beta$ 型は70℃以上で安定である。これらを考慮すると $\text{NpO}_2(\text{OH})_2$ はウランの水酸化物と同型の $\beta$ 型として合成すべきである。そのオルソロンビック格子のパラメータは以下のとおりである。 $a = 0.5607\text{nm}$ ,  $b = 0.6270\text{nm}$ ,  $c = 0.9956\text{nm}$  (Space Group : Pbcn) [K.W.Bagball, J.B.Loidler, J. Chem. Soc., 1964, (8), 2693-2687]

2.  $\beta\text{-NpO}_2(\text{OH})_2$ の望ましい合成法

- (1) 約90℃の溶液中で水酸化ネプツニル(V)をオゾン酸化する。この条件下では、ネプツニウム(VII)の生成の可能性は低い。[D.Cohen, Inorg. Chem., 1969, 2(3), 866-867]
- (2) 僅かに酸性の(pH 3-4)の硝酸または過塩素酸溶液を90-100℃の加熱し、小過剰のピリジンを加える。
- (3) ほぼ100℃のネプツニル(VI)の硝酸または過塩素酸溶液に、薄いアンモニア水をゆっくりと、pHが8-9になるまで加える。生成した沈殿は水浴上で長い間加熱する。

注 : 我々の実験室で、最近、硝酸ネプツニル(VI)溶液にヘキサメチレンテトラアミン (Urotropine) を加え加熱することにより、水酸化ネプツニル(VI)を得た。(A.Logvis, N. Krot, Russian Radiochemistry, 1993, 35(5), 531-533) 沈殿には5価が含まれていた。(ホルムアルデヒドによる6価の還元であろう。) その沈殿の性質は調べなかった。しかし、沈殿の生成条件は $\beta\text{-NpO}_2(\text{OH})_2$ の形成に対応している。(訳者注: 本件の原文によると、4価ネプツニウムの水酸化物沈殿作成時の5価ネプツニウムの挙動に関する論文であり、6価の還元に関しては教授の記憶違いのようである。)

## 6. メスバウア効果の研究に適したネプツニウム化合物

### 1. ネプツニウム(III)の化合物

#### (1) ギ酸ネプツニウム(III)、 $(\text{Np}(\text{OOCH})_3)$

この化合物は、多分、空気中ではかなり安定であり、水相では非常に不安定である。化合物同定は  $\text{U}(\text{OOCH})_3$  の格子定数を用いて粉末X線回折法で可能である。R3m,  $a = 10.659 \text{ \AA}$ ,  $c = 4.104 \text{ \AA}$ 。この化合物は、よく知られている  $\text{Nd}(\text{OOCH})_3$  の構造と同一のはずである。

推奨できる  $\text{Np}(\text{OOCH})_3$  の合成法は以下のとおりである。

- (a) 約 0.05 M の  $\text{Np}(\text{V})$  または  $\text{Np}(\text{VI})$  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  $\text{HCOONH}_4$  を加える。10-20 分間生成した沈殿を凝集してから、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。
- (b) アルゴンまたは窒素気流中で、約 0.05 M の  $\text{Np}(\text{V})$  または  $\text{Np}(\text{VI})$  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  $\text{HCOONH}_4$  を入れたフラスコに滴下させる。生じた沈殿は(a)と同様に処理する。

#### (2) 硫酸ネプツニウム(III)水和物 ( $\text{Np}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ と $\text{Np}(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )

$\text{U}(\text{III})$  と幾つかの3価のランタニドについてはこれらの化合物が知られている。これらの化合物の構造についても、例えば  $\text{Pr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  や  $\text{Nd}(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  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、予測可能である。

これらの化合物合成は、 $\text{Np}(\text{IV})$ ,  $\text{Np}(\text{V})$  または  $\text{Np}(\text{VI})$  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  $\text{Np}(\text{III})$  溶液中でのみ可能である。 $\text{Np}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  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。 $\text{Np}(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  は、多分、0.1-0.2 M の  $\text{Np}(\text{III})$  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。

#### (3) カリウムとネプツニウム(III)の硫酸複塩 ( $\text{K}_5\text{Np}(\text{SO}_4)_4$ または $\text{K}_5\text{Np}(\text{SO}_4)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )

合成法は次の文献を参照すること: *Izvestia AN USSR, Seria Khim.*,

1967, No.1, 2586-7, Chem. Comm., 1968, 960, 及び J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1972, 964。この方法は、1 (b)のように行うと良い、但し、フラスコには 0.5 M 硫酸溶液中に  $K_2SO_4$  を飽和させた溶液を入れておくこと。

(4) アンモニウムとネプツニウム(III)の硫酸複塩 ( $(NH_4)Np(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ )

この化合物は、J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1972, 964, に記述した  $(NH_4)U(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$  の場合と同じ方法で合成可能であろう。構造に関する情報は Inorg. Chim. Acta, 1980, 43, 101 から得ることが出来る。

2. ネプツニウム(IV)の化合物

(表題のみで、記述無し)

3. ネプツニウム(VI)の化合物

(1) ギ酸ネプツニウム(VI)一水和物 ( $NpO_2(OOCH)_2 \cdot H_2O$ )

合成法は、Sov. Radiochemistry, 1983, 25(3), 331-335、に述べられている。多分、以下のように改良し実施できるであろう。

$NpO_2(ClO_4)_2$  溶液から、水酸化ネプツニル(VI)を極小過剰のアンモニア水を用いて室温で、新たに生成する。1時間程度凝集させてから、減圧濾過し、水で洗浄後、減圧下を避け最小限の 1 M ギ酸で沈殿を溶解する。希釈を避けるため、洗液は別に集め、濃ネプツニウム廃液溜に加える。得られた  $NpO_2(OOCH)_2$  の濃い溶液は、室温で時計皿か Petry's cup を載せ、暗所 (少なくとも照明を落とし) で蒸発させる。生じた結晶は、XRD で同定する。 $NpO_2(OOCH)_2 \cdot H_2O$  のパラメータは以下のとおりである。Sp group Fdd2,  $a = 5.95 \text{ \AA}$ ,  $b = 19.28 \text{ \AA}$ ,  $c = 11.49 \text{ \AA}$ 。この化合物は  $UO_2(OOCH)_2 \cdot H_2O$  と同じ構造である (Acta Cryst., 1971, B13, 1848 参照)。

(2) アンモニウムとネプツニウム(VI)のギ酸複塩 ( $(NH_4)_2NpO_2(OOCH)_4$ )

$(NH_4)_2UO_2(OOCH)_4$  の合成条件を考慮し、 $(NH_4)_2NpO_2(OOCH)_4$  は多分以下のようにして得られるであろう。

約 1 m mol の過塩素酸ネプツニル(VI) (僅かに酸性の新鮮な溶液) を 1 ml まで濃縮し、激しく攪拌しながら、約 10 M の  $NH_4OOCH$  溶液 3-4 ml をゆっくりと加える。生成した沈殿を約 1 時間凝集し、減圧濾過後、冷水で洗浄し空気流で乾燥する。同定は粉末 X 線回折法で  $(NH_4)_2UO_2(OOCH)_4$  のデータに基づき行う。P21/C,  $a = 9.0850 \text{ \AA}$ ,  $b =$

17.231 Å,  $c = 7.711$  Å,  $\beta = 93.13$ , 単位格子中の分子数は4。ウラン化合物の構造に関する情報は存在する(Gmelin's ハンドブック参照)。

$(\text{NH}_4)_2\text{NpO}_2(\text{OOCH})_4$  は光に敏感であることに注意が必要である。

(3) 酢酸ネプツニル(VI) 2水和物 ( $\text{NpO}_2(\text{OOCCH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )

この化合物は、多分、1 M ギ酸の代わりに1 M 酢酸を用いることにより、 $\text{NpO}_2(\text{OOCH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  の場合と同じ方法で合成できるであろう。 $\text{NpO}_2(\text{OOCCH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  の構造は、J. Inorg. Nucl. Chem., 1975, 37(5), 1933, に示されている。セルパラメータは： $a = 9.622$  Å,  $b = 14.833$  Å,  $c = 6.808$  Å, Sp. Gr.: Pnam。  $\text{UO}_2(\text{OOCCH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  中のウランの配位多面体構造は、5方両錐型であるが、 $\text{NaUO}_2(\text{OOCCH}_3)_3$  は6方両錐型であることは述べておく意義が有ろう。

(4) 過塩素酸ネプツニル(VI) 7水和物 ( $\text{NpO}_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )

この化合物の合成には以下の方法が適していると思われる。

約 0.6 m mol Np の過剰に過塩素酸を含むネプツニル(VI)溶液を、約 0.5 ml まで蒸発濃縮し、KOH または NaOH を詰めたデシケータ中に置き結晶化させる。乾燥した化合物を、 $\text{UO}_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  のデータと比較し、粉末X線回折法で同定する。この化合物は、吸湿性である、 $\text{NpO}_2(\text{OH}_2)_5^{2+}$ 陽イオンを主構造骨格として含んでいる。

(5)  $\text{NpO}_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot [\text{OC}(\text{NH}_2)_2]_5$  分子錯体

可能な合成法は以下のとおり。約 0.6 m mol Np の過剰に過塩素酸を含むネプツニル(VI)溶液を、wet salts まで蒸発し、KOH または NaOH を詰めたデシケータ中で1晩放置する。ついで、結晶をエタノールに溶解し、3.2 m mol  $\text{OC}(\text{NH}_2)_2$  を溶液に加える。得られた溶液を結晶が生ずるまで室温で放置する

更なる情報は、Nucleonika, 1965, 10, 765, を参照のこと。

(6) 過塩素酸ネプツニル(VI)のトリメチルホスフィンオキサイドとの分子錯体 ( $\text{NpO}_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{OP}(\text{CH}_3)_3$ )

この化合物の合成法に関しては後日記載するつもりである。

(7) 過塩素酸ネプツニル(VI)のトリフェニルホスフィンオキサイドとの分子錯体 ( $\text{NpO}_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{OP}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ )

この化合物の合成法に関しては後日記載するつもりである。

4. ネプツニウム(VII)化合物

- (1)  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6(\text{NpO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  が期待される組成であるネプツニウム(VII)化合物

この化合物の合成法に関しては、モスクワで開発し、FAX で知らせるつもりである。

- (2)  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_3[\text{NpO}_4(\text{OH})_2]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  が期待される組成であるネプツニウム(VII)化合物

この化合物の合成法に関しては後ほど推奨するつもりである。

(訳者注：残念ながら、3. (6) 以降の合成法に関する、後日の記述は得られなかった。)



## 7. 水溶液系で合成されるネプツニウム化合物の構造と 物性研究に必要な装置類

### A. 設置が必須な装置類

1. パーソナルコンピュータ制御のX線単結晶解析装置
2. 2から10倍の拡大鏡  
拡大鏡は、単結晶試料を容易に且つ素早く装置に取り付けたり、取り除いたりするため必要である。拡大鏡には偏光装置が不可欠である。
3. 溶液の電子吸光スペクトル測定用スペクトロメータ  
この装置により、固体化合物のスペクトルも取ることが可能である。スペクトロメータは200から1500-2000 nmの波長領域を備えている必要がある。
4. 精度 $\pm 5$  °Cの温度制御装置付き電気炉  
グローブボックス中に設置したこの装置により、水熱法による化合物合成が可能になる。
5. メスバウアー分光装置  
既に装備されている。
6. 粉末X線回折装置  
既に装備されている。

### B. 設置することが望ましい装置

1. 400から4000  $\text{cm}^{-1}$ の波数領域を持つ赤外線分光装置
2. 最低限熱重量分析可能なネプツニウム化合物用熱天秤
3. 固体ネプツニウム化合物用電気伝導度測定装置
4. 4.2 Kまで測定可能なネプツニウム化合物用磁化率測定装置

## 8. 研究室における Krot 教授との討論のうち特記すべき事項

### 1. 5酸化2ネプツニウム ( $\text{Np}_2\text{O}_5$ ) について

$\text{Np}_2\text{O}_5$  のメスバウア効果に関するデータは次の文献にある：J.A. Stone, W.L. Pilinger, Symp. Faraday Soc., 1967, 1, p77。この著者等により測定されている物質、 $\text{Np}_3\text{O}_8$ 、は実際は  $\text{Np}_2\text{O}_5$  であることを考慮すべきである。化合物  $\text{Np}_3\text{O}_8$  は存在しない。(例えば、Yu.I. Belyaev, Radiokhimia, 1983, 25(6), 791-794 参照) 5酸化2ネプツニウムのメスバウア効果に関しては、M.S. Grigoriev が実際に数年前に測定しましたが、詳細な解析は行っていないし、結果も公表していない。

この化合物を合成し、メスバウアスペクトルを測定することは意義あることと思う。

$\text{Np}_2\text{O}_5$  は  $\text{NpO}_2(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  を 200 から 300 °C に加熱することで無定型状態なら合成できる。350 °C 以上に加熱しないこと、もしそれ以上あげると  $\text{NpO}_2$  になってしまう。結晶化を良くしたければ、水熱法がよい。水酸化物のサスペンションに薄い酸を一滴程度加え、140 から 180 °C に上げればよい。

### 2. 滞在期間中に合成してみたいネプツニウム化合物とその理由

- a)  $\text{NH}_4\text{NpO}_2(\text{OOCH})_2$  簡単に出来る、8 配位である。
- b)  $\text{NH}_4\text{NpO}_2((\text{OOC})_2\text{CH}_2)$  7 配位ではない、構造未定。非常に溶解度が低い。  
従って、ネプツニウムの精製や回収に工業的に使える可能性がある。
- c)  $(\text{NpO}_2)_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  200 °C 以上の水熱法により合成、ステンレスの耐圧容器を試作し経験するのによい化合物である。5 方両錐であるが、赤道面の酸素の 1 つが上下になった特殊な形が期待される。
- d)  $(\text{NpO}_2)_2((\text{OOC})_2\text{C}_6\text{H}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  特殊な形が期待できる。
- e)  $\text{MNpO}_2((\text{OOC})_2\text{C}_6\text{H}_4) \cdot x\text{H}_2\text{O}$   $\text{M}=\text{NH}_4, \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}$  上記より更に複雑な構造が期待される。
- f)  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{NpO}_4(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} : \text{Co}(\text{NH}_3)_6=3+$  メスバウア分光では 2 サイトという報告がある、しかし我々の単結晶解析では 1 サイトである。メスバウア分光による報告は混合物の可能性あり。高いアルカリ濃度溶液から生ずる。
- g)  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{NpO}_3(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} : \text{Co}(\text{NH}_3)_6=2+$  低いアルカリ濃度溶液から生ずる。構造も化学式も分かっていない。
- h)  $\text{NpO}_2(\text{OOCCH}_2\text{C}_6\text{H}_5) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$   $\text{Np}$  5 価の化合物は通常結晶水が増すと、電子吸収スペクトルは低波長側へ変化するが、この化合物の場合は逆である。

結晶水が増すとともに、Np-O 結合距離が伸びていることを示している。構造も非常に複雑であるが、より結晶性の良いものを合成可能である。

3. 7価合成のためのオゾン発生器とオゾンの使用法について  
ポリエチレンかテフロンチューブを使用する必要がある。酸化後のオゾンは1-2 M NaOHに0.2-0.5 MのKIを加えた溶液で除去する必要がある。ゴムがすぐ劣化する。
4. 超音波利用のプルトニウム溶解法について  
ニコノフ マイク ミハエル 32歳が日本(当時の動燃らしいが未確認)に来たことがある。彼は超音波を使った反応の研究をして帰った。この反応を用いるとプルトニウム金属をHFなしで溶解し得る。
5. ロシアの放射性物質取り扱い施設について  
放射性物質を取り扱う施設について、ロシアでは3段階に分けられている。彼らの所は2段階目であり、10 mCiまでの使用が可能である。5つの実験室を有している。Npは50 g以上、Am-243を100 mg、Am-241は数mg、Cm-244は15から20 mg、Cmについては研究していない。Cm-247を純粋につくる夢を持っていた。Cm-248はCf-252から作り得る。また、Am-242を用いてCmの6価を作りたいとも思っていた。
6. ネプツニウムの溶液中での安定性について  
ネプツニウムは4価から6価までは空气中で扱える。4価は、過塩素酸か塩酸中なら問題ない。6価も希硝酸中なら長期間安定である。
7. 重水を用いた配位水の研究に関して  
重水を用いての実験にはやや疑問が残る。重水と軽水を混ぜ合わせて直線性があるかどうかを確かめる必要がある。また仮にそうなったとしても、配位数と環境の水の成分比が同じになるかどうかは疑問であり、更にそうなったとしても、重水と軽水の分子サイズの差があるので、原子間距離が異なる可能性もある。
8. 7価ネプツニウムのヘキサアンミンコバルト塩について  
ヘキサアンミンコバルト塩は以前に話したように、粉末X線回折法では1成分であるが、メスバウア分光では2成分になっている。しかし温度変化をしていない、もし温度を変えれば4極子分裂が変わるばかりでなく相変

態も観測されるかも知れない。複合酸化物とこれらの化合物の異性体シフトは異なっている。構造との関連を調べられるかも知れない。また、 $(\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl})^{2+}$ を含む化合物は出来ていない。来日前に試したが可能であるので作りたい。

ネプツニウムの7価への酸化は、過硫酸ナトリウム法が最も適しているであろう。NaOH 中では 0.1-1 M で酸化され、1-4 M では酸化されないが、4 M 以上でまた酸化されるようになる。酸化機構が異なるためである。酸化される領域では、過硫酸イオンが分解して、硫酸ラジカルになるためと思われる。LiOH 中では調べたことがないので分からない、だからやってみよう。予備実験の結果、 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ による LiOH 中での酸化は、80-90 °C に保つ必要があることが分かった。(前述のように、化合物が合成できた。)

#### 9. 6価ネプツニウム化合物について

6価の化合物は分解しやすいので直前に作るのがよい。要点は以下のとおり。

CN6 :  $\text{Cs}_2\text{NpO}_2\text{Cl}_4$  過剰な CsCl を用い、加熱しないこと。

CN7 :  $\text{NpO}_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  加熱し濃縮後、KOH または NaOH を入れたデシケータ中に保存し結晶化を待つ。

CN8 :  $(\text{NH}_4)_4\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_3$  中性溶液に 2 M  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  を加え、濾過後メタノールあるいはエタノールで洗浄する。

#### 10. 3価ネプツニウム化合物について

3価の化合物も合成可能である。 $\text{K}_3\text{Np}(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{K}_5\text{Np}(\text{SO}_4)_4$  stable。  
 $(\text{NH}_4)_4\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_3$ については、人名で論文を探してみる。Marquat et al.  $\text{Cs}_2\text{Np}(\text{NO}_3)_6$ , J. Inorg. Nucl. Chem., 1975, 37, 261, 化合物を確認すること。(後日、 $\text{Cs}_2\text{Np}(\text{NO}_3)_6$ であることを確認済み。)

#### 11. ネプツニウムの5価及び6価の呼び方について

Neptunyl(V)、Neptunyl(VI)という呼び方と、5価に Neptunoyl、6価に Neptunyl、併せて“yl”と呼ぶ方法がある。ロシアでは後者が一般的である。

#### 12. Actinide と Actinoid について

Actinoid は思想的に間違いである。ラテン語では Actinide は「Ac に従うもの」、Actinoid は「Ac に類似したもの」という意味を持つ、5f 電子を持たないものに、似ているというのは納得できない。シーボルクも同じ考え

方である。

### 1 3. 過酸化ネプツニウム $\text{NpO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ について

過酸化ネプツニウム  $\text{NpO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  は、Grigoriev が測定したが報告はしてない、彼が英文の総説に書いたかも知れないが、4 価であったといていた。ウランは 6 価である。アメリカで工業的に精製に使用しようとしたことがある、しかし、沈殿が細かすぎ、工業的には向かなかった。フランスでは、プルトニウムに使おうとした。合成は簡単で、1 から 2 M 硝酸溶液に、大過剰の過酸化水素を加えればよい。室温で加熱せずに行うのがコツである。

## 謝辞

Krot 教授の招聘に関しては、当時の先端基礎研究センター永井士郎次長に大変お世話になりました。ここに、記して感謝します。

This is a blank page.

# 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
物質質量	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 <sup>-1</sup>
力	ニュートン	N	m·kg/s <sup>2</sup>
圧力, 応力	パスカル	Pa	N/m <sup>2</sup>
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 <sup>2</sup>
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	
光照射度	ルーメン	lm	cd·sr
放射線量当量	ルクス	lx	lm/m <sup>2</sup>
放射線量当量	ベクレル	Bq	s <sup>-1</sup>
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<sup>-19</sup> J  
1 u = 1.66054 × 10<sup>-27</sup> 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
バール	bar
ガリ	Gal
キュリー	Ci
レントゲン	R
ラド	rad
レム	rem

1 Å = 0.1 nm = 10<sup>-10</sup> m  
1 b = 100 fm<sup>2</sup> = 10<sup>-28</sup> m<sup>2</sup>  
1 bar = 0.1 MPa = 10<sup>5</sup> Pa  
1 Gal = 1 cm/s<sup>2</sup> = 10<sup>-2</sup> m/s<sup>2</sup>  
1 Ci = 3.7 × 10<sup>10</sup> Bq  
1 R = 2.58 × 10<sup>-4</sup> C/kg  
1 rad = 1 cGy = 10<sup>-2</sup> Gy  
1 rem = 1 cSv = 10<sup>-2</sup> Sv

表5 SI接頭語

倍数	接頭語	記号
10 <sup>18</sup>	エクサ	E
10 <sup>15</sup>	ペタ	P
10 <sup>12</sup>	テラ	T
10 <sup>9</sup>	ギガ	G
10 <sup>6</sup>	メガ	M
10 <sup>3</sup>	キロ	k
10 <sup>2</sup>	ヘクト	h
10 <sup>1</sup>	デカ	da
10 <sup>-1</sup>	デシ	d
10 <sup>-2</sup>	センチ	c
10 <sup>-3</sup>	ミリ	m
10 <sup>-6</sup>	マイクロ	μ
10 <sup>-9</sup>	ナノ	n
10 <sup>-12</sup>	ピコ	p
10 <sup>-15</sup>	フェムト	f
10 <sup>-18</sup>	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 <sup>5</sup> 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/m<sup>2</sup>) = 10 P (ポアズ) (g/(cm·s))

動粘度 1 m<sup>2</sup>/s = 10<sup>4</sup> St (ストークス) (cm<sup>2</sup>/s)

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

エネルギー・仕事・熱量	J (=10 <sup>7</sup> erg)	kgf·m	kW·h	cal (計量法)	Btu	ft·lbf	eV	1 cal = 4.18605 J (計量法)
	1	0.101972	2.77778 × 10 <sup>-7</sup>	0.238889	9.47813 × 10 <sup>-4</sup>	0.737562	6.24150 × 10 <sup>18</sup>	= 4.184 J (熱化学)
	9.80665	1	2.72407 × 10 <sup>-6</sup>	2.34270	9.29487 × 10 <sup>-3</sup>	7.23301	6.12082 × 10 <sup>19</sup>	= 4.1855 J (15 °C)
	3.6 × 10 <sup>6</sup>	3.67098 × 10 <sup>5</sup>	1	8.59999 × 10 <sup>5</sup>	3412.13	2.65522 × 10 <sup>6</sup>	2.24694 × 10 <sup>25</sup>	= 4.1868 J (国際蒸気表)
	4.18605	0.426858	1.16279 × 10 <sup>-6</sup>	1	3.96759 × 10 <sup>-3</sup>	3.08747	2.61272 × 10 <sup>19</sup>	仕事率 1 PS (仏馬力)
	1055.06	107.586	2.93072 × 10 <sup>-4</sup>	252.042	1	778.172	6.58515 × 10 <sup>21</sup>	= 75 kgf·m/s
	1.35582	0.138255	3.76616 × 10 <sup>-7</sup>	0.323890	1.28506 × 10 <sup>-3</sup>	1	8.46233 × 10 <sup>18</sup>	= 735.499 W
	1.60218 × 10 <sup>-19</sup>	1.63377 × 10 <sup>-20</sup>	4.45050 × 10 <sup>-26</sup>	3.82743 × 10 <sup>-20</sup>	1.51857 × 10 <sup>-22</sup>	1.18171 × 10 <sup>-19</sup>	1	

放射能	Bq	Ci
	1	2.70270 × 10 <sup>-11</sup>
	3.7 × 10 <sup>10</sup>	1

吸収線量	Gy	rad
	1	100
	0.01	1

照射線量	C/kg	R
	1	3876
	2.58 × 10 <sup>-4</sup>	1

線量当量	Sv	rem
	1	100
	0.01	1

ZNKRO1教授のネプツニウム化合物合成・回収・再利用法等に関する資料



古紙配合率100%  
白色度70%の再生紙を使用しています