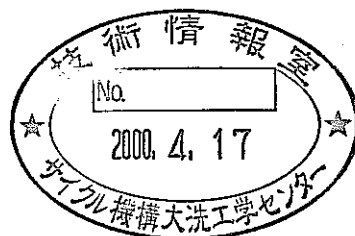


超ウラン元素の溶解度に関する研究 II

(核燃料サイクル開発機構 委託研究内容報告書)

2000年3月

京都大学原子炉実験所



本資料の全部または一部を複写・複製・転載する場合は、下記にお問い合わせください。

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村大字村松4-49
核燃料サイクル開発機構
技術展開部 技術協力課

Inquires about copyright and reproduction should be addressed to:
Technical Cooperation Section,
Technology Management Division,
Japan Nuclear Cycle Development Institute
4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki, 319-1184
Japan

© 核燃料サイクル開発機構 (Japan Nuclear Cycle Development Institute)
2000

超ウラン元素の溶解度に関する研究 II

(核燃料サイクル開発機構 委託研究内容報告書)

2000年3月

京都大学原子炉実験所

超ウラン元素の溶解度に関する研究 II

森山裕丈*

要 旨

高レベル放射性廃棄物地層処分安全性評価に資するため、超ウラン元素の溶解度について研究した。還元性条件下において $\text{PuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ の溶解度を測定し、溶解度積 K_{sp}^0 および $\text{Pu}(\text{OH})_4$ の安定度定数 β_4 を求めた。得られた K_{sp}^0 の値は、Rai らによって示されたイオン半径への依存性から推定される値に比べてきわめて小さいことを確認した。また、酸化性条件下において $\text{PuO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ の溶解度を測定し、溶解度積 K_{sp}^0 を求めた。アクチニドイオンの加水分解定数の解析においては、加水分解定数の系統性が有効電荷の概念を導入した剛体球モデルによってよく表されることを確認した。

本報告書は、京都大学が核燃料サイクル開発機構の依頼により実施した研究成果に関するものである。

機構担当部課室：東海事業所環境保全・研究開発センター 処分研究部 放射化学研究グループ

*京都大学原子炉実験所

Study on Solubility of Transuranium Elements, II

Hirotake Moriyama*

Abstract

In support of the safety assessment of geologic disposal of high level radioactive wastes, the solubility of transuranium elements was studied. The solubility of $\text{PuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ was measured under a reducing condition, and the solubility product K_{sp}^0 and the stability constant β_4 of $\text{Pu}(\text{OH})_4$ were obtained. The obtained K_{sp}^0 value was found to be much smaller than that predicted by Rai et al. from its dependence on ionic radius. Also, the solubility of $\text{PuO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ was measured under an oxidizing condition and the solubility product K_{sp}^0 was obtained. In the analysis of hydrolysis constants of actinide ions, it was found that the systematic trend of the hydrolysis constants was well explained by the hard sphere model considering the effective charges of actinide ions.

This work was performed by Kyoto University under contract with Japan Nuclear Fuel Cycle Development Institute.

JNC Liaison : Waste Management and Fuel Cycle Research Center, Waste isolation Research Division, Radiochemistry Group.

*Reserach Reactor Institute, Kyoto University, Kumatori-cho, Sennan-gun, Osaka 590-0494, JAPAN

目 次

1. 緒言	1
2. 還元性条件下におけるプルトニウムの溶解度測定	2
2.1. 目的	
2.2. 実験	
2.3. 結果と考察	
2.4. まとめ	
3. 酸化性条件下におけるプルトニウムの溶解度測定	8
3.1. 目的	
3.2. 実験	
3.3. 結果と考察	
3.4. まとめ	
4. アクチノイドイオンの加水分解定数の解析	11
4.1. 目的	
4.2. アクチノイドイオンの第1加水分解定数	
4.3. 剛体球モデルによる加水分解定数の解析	
4.4. 考察	
4.5. まとめ	
5. 総括	14
5.1. 本研究のまとめ	
5.2. 今後の課題	
参考文献	15

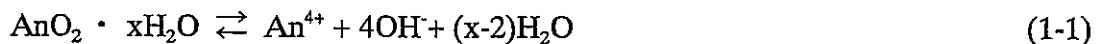
図表

参考資料 : Analysis of Mononuclear Hydrolysis Constants of Actinide Ions by Hard Sphere Model.

1. 緒言

使用済燃料の再処理から発生する高レベル放射性廃棄物には、ネプツニウム(Np)をはじめとするいわゆる超ウラン元素が少なからず含まれている。このため、これらの廃棄物を隔離する方法として有力視されている地層処分の安全性を評価するにあたっては、長寿命で放射線学的毒性の高い超ウラン元素の地球環境中での挙動を理解し、そして予測することが不可欠となっている。しかしながら、これらの元素は中性付近の水溶液中ではきわめて複雑な化学挙動を示し、その解明は今なお不十分である。この傾向は、実験の困難ないわゆる還元雰囲気の場合に著しい。地層処分が行われるような地中は還元性といわれており、還元種の化学挙動および移行特性に関する知見が現在求められている。

溶解度積の値は、溶解度の大小を論ずる上で基本的な指標であり、加水分解定数や錯生成定数を定める場合にも用いられることがあるので、きわめて重要な値である。これまでに報告されている例として Fig.1-1 に水和した 4 価のアクチニド酸化物 ($AnO_2 \cdot xH_2O$) の溶解度積 K_{sp}^0 の報告値を示す[1-5]。 K_{sp}^0 は反応(1-1)の平衡定数である。



ここで縦軸は溶解度積を示し、横軸は 8 配位のイオン半径を自乗したものの逆数を示している。Rai らの文献[1]によれば、この場合の溶解度積はイオン半径と溶解度積との間に直線的な関係があるとされている。しかしながら、Fig.1-1 に示すように、最近の研究では必ずしもこの関係を満たさない実験値が報告されている。地層処分の行われる深地層は還元性と言われていることから、水和した 4 価のアクチニド酸化物 ($AnO_2 \cdot xH_2O$) の溶解度積 K_{sp}^0 の信頼性を確認することが必要とされている。

このような状況に鑑み、本研究においては、まず第 1 の目的として $AnO_2 \cdot xH_2O$ の溶解度積 K_{sp}^0 を実験的に求めることとした。このため、還元性条件において、ウランとプルトニウムの溶解度を測定した。得られた溶解度曲線の解析から、溶解度積 K_{sp}^0 を求め、文献値と比較検討した。また、第 2 の目的として加水分解定数についても検討することとし、溶解度測定の実験結果からプルトニウムについての加水分解種の安定度定数 β_4 を求めた。なお、比較のため、酸化性条件におけるプルトニウムの溶解度を測定した。

2. 還元性条件におけるプルトニウムの溶解度測定

2.1 目的

これまでに報告されているプルトニウムの溶解度積 K_{sp}^0 ($I=0$ における K_{sp}) を Table 2-1 に示す。各報告の値は大きく異なり、実験条件が異なる点にも原因があると考えられる。実験条件が異なると、実験系で生成するプルトニウムの溶存状態や生成する固相の状態などが異なり、溶解度が大きく異なる可能性があるからである。特にプルトニウムの場合、酸性溶液中で複数の価数の溶存種が共存しやすく、溶存種の制御もしくは考慮を怠ると得られた結果は重大な影響を被ることになる。その実験条件で得られた溶解度曲線から溶解度積を求めると正確な値が得られない。

本研究では、還元性条件下において $\text{PuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ の溶解度を測定した。固相の溶解度積および加水分解定数の安定度定数を求め、これまでの報告値と比較検討する。

2.2 実験

(1) プルトニウムの精製

イギリスより購入したプルトニウム(約 80mg)は黄色の固体 ($\text{Pu}(\text{NO}_3)_4$) であり、実験に先立ち、不純物を取り除くための精製を行った。

まず、固形のプルトニウムを 8N 硝酸で溶解した。不溶性残渣をろ過して、ろ液を蒸発濃縮し、再び 8N 硝酸で溶解した。その作業を 2 回ほど行い、溶液内に有機物の析出、不溶性物質がないことを確認した。

この溶液を 8N 硝酸で調整した陰イオン交換樹脂に着点させた。このとき、Pu は $\text{Pu}(\text{NO}_3)_6^{2-}$ の形で吸着しており、流出液に Am や Cm が含まれていることを α 線スペクトルから確認した。次に、陰イオン交換樹脂に吸着しているプルトニウムを溶離するために 1N 硝酸、0.5N 硝酸、ヒドロキシルアミン、1N 過塩素酸の順に溶液を流した。ここで、ヒドロキシルアミンを用いて溶離した溶液に 3 価のプルトニウムが主に存在していたことを確認し、亜硝酸ナトリウムを加えて加熱することによって、酸化させた。

これらの溶液を 0.5N の硝酸で調整した陽イオン交換樹脂に通すことにより、他の陽イオンと分離した。着点のための溶液は 0.1N の硝酸を加えることにより、0.5N に調整した。陽イオン交換樹脂に着点したプルトニウムを溶離するために 4~8N の硝酸を用いた。

得られたプルトニウムの硝酸水溶液を蒸発濃縮させて、1N の過塩素酸を加える作業を数回繰り返すことにより、プルトニウムの過塩素酸溶液(VI)を調製した。これらの作業に用いた硝酸、過塩素酸、ヒドロキシルアミン、亜硝酸等の試薬は和光純薬

工業の(株)の特級試薬を用いた。陽イオン交換樹脂には DOWEX-50W-X8(200-400 mesh)を、陰イオン交換樹脂には DOWEX-1X8(200-400 mesh)を用いた。 α 線検出器には SEIKO EG&G 製の半導体検出器を用いた。これらの作業はすべて大気雰囲気下のグローブボックス内で行った。

(2) サンプル調製

過飽和法による溶解度測定を行った。溶液を還元性条件にするために $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ を、イオン強度の調整には NaClO_4 を、水素イオン濃度(pH_c)の調整には NaOH 、 HClO_4 を用いた。これらの試薬は和光純薬工業(株)製の特級試薬を特に精製しないで用いた。純水はオルガノ(株)製カートリッジ純水器 G-20 型で精製した後、日本ミリポア・リミテッド社製 MILLI-QII システムによってさらに精製したものをを用いた。実験はグローブボックス内で行い、酸素及び二酸化炭素の影響を排除するために Ar ガス雰囲気下で行った。グローブボックスは美和製作所製のバキュームグローブボックス MDB-1.5B を用いた。

試料水溶液の調製にあたっては、10ml ポリプロピレン製チューブに 1M NaClO_4 を約 3ml 入れ、還元剤として 0.05M の $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ を 200 μl 加えた。その溶液を数時間おいた後に 10^{-3}M $\text{PuO}_2(\text{ClO}_4)_2$ を 1ml 加え、 NaOH 、 HClO_4 を用い pH を調整し、密栓した。水素イオン濃度は、グランプロットの方法[6]により校正した複合ガラス電極(参照電極: 1.0 M 水溶液 | 0.9M NaClO_4 , 0.1M NaCl | AgCl , Ag) を用いた。

(3) 濃度測定

サンプルを $25 \pm 1^\circ\text{C}$ で一定期間振とうさせた後、サンプルの pH_c および酸化還元電位を測定して液相を分取し、分画分子量 3000 の限外ろ過フィルター(日本ミリポア・リミテッド社)で遠心ろ過(6000rpm)し、そのろ液をシャーレに 10 μl とり蒸発乾固した。試料中のプルトニウムの放射能を α 線半導体検出器で測定した。この測定方法ではプルトニウムの濃度が $10^{-9}(\text{mol}/\text{dm}^3)$ までしか測定できないので、それより低濃度のプルトニウムを測定する場合は、プルトニウムをフッ化サマリウムに共沈させる方法を採用した[7]。

この場合、分画分子量 3000 の限外ろ過フィルターで遠心ろ過した溶液を 200 μl 取り、1N の硝酸 20ml とサマリウムの担体を加え、よく攪拌した後しばらく(1 時間)静置させた。その溶液にフッ化水素酸を加え、またよく攪拌した後しばらく(1 時間)静置させた。それにより得られた沈殿物を吸引ろ過し、ろ紙に残った沈殿物の α 線を測定することにより、プルトニウムの濃度を測定した。この場合の検出限界は $10^{-11}(\text{mol}/\text{dm}^3)$ のオーダーである。作業に用いたサマリウムとフッ化水素酸の試薬は和光

純薬工業の（株）の特級試薬を用いた。なお、フッ化物沈殿を真空ろ過したときのろ液に有意な量のプルトニウムは検出されなかった。

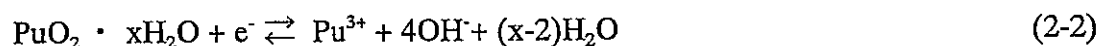
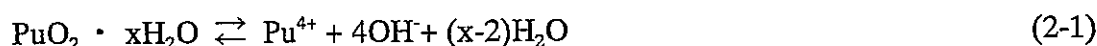
2.3 結果・考察

(1) プルトニウムの溶解度

プルトニウムの濃度が平衡に到達しているかどうかを確認するためにプルトニウム濃度の振とう期間依存性を確認した。Fig.2-1 の結果から、プルトニウムは30日で平衡に到達していることが確認された。平衡に到達した際の溶解度の結果を Fig.2-2 に、そのときの酸化還元電位を Fig.2-3 に示す。得られた酸化還元電位の値を文献[8]の Pourbaix 図にプロットすることによって、pH の低い領域では3価として存在している可能性が確認された。また、吸光スペクトルの結果(Fig.2-4)からもプルトニウムの溶存種が3価であることが確認され、他の原子価を持つイオンの存在は確認されなかった。なお、pH が5以上の領域では溶解しているプルトニウムの濃度が低いために確認が困難であった。また、溶解度制限固相は、目視により固相の色から4価の固相であることが確認された。

(2) 溶解度積の決定

得られた溶解度の結果を用いて、この実験系における溶解度積 K_{sp} を求めた。4価の溶解度積は(2-1)式で表されるが、測定されたプルトニウムイオンは3価であることが確認されているので(2-2)式の反応が起こっていると考えられる。このため、3価、4価の酸化還元反応(2-3)式を用いることによって溶解度積を求めた。



(2-2)式、(2-3)式の平衡定数をそれぞれ K_1 、 K_2 とすると、(2-1)式の溶解度積 K_{sp} は、

$$K_{sp} = K_1 + K_2 \quad (2-4)$$

で表される。 K_1 については、熱力学データ $\Delta G = 97.0 \pm 4.67$ (kJ/mol) [9]と(2-5)式から求めた($K_1 = 10^{16.98 \pm 0.81}$)。

$$\Delta G = nFE = -RT \ln[e^-] \quad (2-5)$$

また K_2 については、実験結果を(2-2)式に基づいて解析し、S.I.T.法による補正を加えて $I=0$ における平衡定数を求めた($K_2=10^{41.74 \pm 0.14}$)。 K_1 、 K_2 の和より $K_{sp} = -58.72 \pm 0.15$ を求めた。

(3)溶解度積についての文献値との比較

Fig.2-5 に本実験で得られた溶解度積と報告値とを比較して示す。縦軸は溶解度積に Debye-Hückel 項を考慮に入れて補正した値、横軸はイオン強度を示す。今回得られた溶解度積は Capdevila[4]らの文献値に近い値を示している。Kim ら[5]の報告値は本研究で得られた値に比べ低く、逆に、Rai[10]や Perez-Bustamante[11]の報告値はかなり高い値を示していることがわかる。このことを実験条件、解析手法等の観点から考察した。Kasha[12]や Perez[11]の場合は溶液中のプルトニウムはすべて 4 価であると仮定しており、その結果、Pu(IV)の不均化が無視されるために溶解度積が過剰に見積もられていると考えられる。それに比べて、Rai[10]、Kim ら[5]、Capdevila ら[4]の場合は、プルトニウムの溶存種を制御もしくは考慮している。それぞれの場合について実験条件の違いを Table 2-1 に示した。Rai の実験では硝酸を溶媒としており、硝酸錯体の影響が十分に考慮されていないことが問題である。また、Kim らの実験では、まず一つに不飽和実験であるために平衡に到達しにくい点、もう一つにプルトニウムの初期濃度が非常に高いためにポリマーやコロイドが生成している可能性があり、吸光スペクトル法による濃度の測定にあたってポリマーやコロイドによる光の散乱で溶解度が過小評価される点が問題と考えられる。なお、Capdevila らの文献値は本研究の結果とよく一致しているが、固相の確認が明確でなく、また酸化還元電位を Pu(V)、Pu(VI)の濃度から計算で求めており、実測していない点に問題がある。一方、今回の実験では、3 価に制御された状態で実験を行っており、酸化還元電位を実測している点で、より正確な値と考えられる。

(4)プルトニウムのコロイドと加水分解定数の評価

Fig.2-2 に示すように、pH 7~9 においては溶解度が一定になっているようであるが、前章のウランの場合と同様に、中性付近の水溶液中ではコロイドの生成に注意する必要がある。ここでは、この点について考察する。

中性付近の pH 領域では 2.2 節(3)実験手法に示したフッ化物共沈法によって測定サンプルを作成しており、この方法の検出限界は 10^{-10} (mol/dm³) 以下であるので、得ら

れた濃度の結果は有意なものであることが確認されている。しかしながら、この pH 領域のサンプルを異なる粒径のフィルターで遠心ろ過して濃度を求めたところ異なる濃度が得られたので(Fig.2-6)、この pH 領域では、次の反応(2-6)によって生成する $\text{Pu}(\text{OH})_4$ のコロイドが形成されている可能性があると考えられる。



そこで、本研究においては $\text{Pu}(\text{OH})_4$ のコロイドが Fig.2-7 に示すような脱水縮合反応によって直鎖状のポリマーを形成すると仮定し、ポリマーモデル[13]から予測されるコロイドの粒径分布を用いてモノマーとしての $\text{Pu}(\text{OH})_4$ の濃度を推定することとした。今回の実験においては、分画分子量 3000 (2nm) 以下の大きさのコロイド量が測定されているので、その値とコロイドの粒径分布からモノマーとしての $\text{Pu}(\text{OH})_4$ の濃度を推定することが可能である。なお、ここで用いるポリマーモデルは、 FeOOH 分子が直線型のポリマーを形成すると仮定した場合、鉄のコロイドの粒径分布をよく説明できることが既に確認されている[14]。

ポリマーモデルによれば、反応度 p は、

$$p = \frac{N_0 - N}{N_0} \quad (2-7)$$

ここで、 N_0 は最初に存在するモノマーの分子数、 N はある時間 t に存在している分子数である。数平均重合度 P_n は、

$$P_n = \frac{N_0}{N} \quad (2-8)$$

と表される。(3-7)、(3-8)式より、

$$P_n = \frac{1}{1-p} \quad (2-9)$$

と表される。重合度 m のポリマーは $(m-1)$ 回重合が起こり、最後に未反応の結合が起こっていると考えられるので、重合度 m のポリマーの生成する確率は $p^{m-1}(1-p)$ となり、重合度 m のポリマー分子の数 N_m は、

$$N_n = Np^{n-1}(1-p) = N_0p^{n-1}(1-p)^2 \quad (2-10)$$

ポリマーの長さを l とし、モノマーの長さを l_0 とすると

$$l_n = m_n l_0 \quad (2-11)$$

と表され、長さ $l_1 \sim l_2$ のポリマーに含まれるモノマーの数は、

$$\frac{N(l_1, l_2)}{N_0} = \frac{1}{p} \left(\frac{1-p}{\ln p} \right)^2 \left[p^{l_2/l_0} \left(\frac{l_2}{l_0} \ln p - 1 \right) - p^{l_1/l_0} \left(\frac{l_1}{l_0} \ln p - 1 \right) \right] \quad (2-12)$$

で表される。

今回の実験ではプルトニウムの初期濃度が $N_0 = 10^3$ M、分画分子量 3000 のフィルターでろ過しているのでフィルターを通過する孔径のものは 2nm のものと評価される。これらの値を用いることにより、モノマーとしての $\text{Pu}(\text{OH})_4$ の濃度、則ちプルトニウムの溶解度は Fig.2-8 に示すように求められる。この結果から $\text{Pu}(\text{OH})_4$ の安定度定数 β_4 を算出した ($\log \beta_4 = 48.46 \pm 0.29$)。Table 2.2 に今回の結果を文献値と比較して示す。他の報告値は上限値として求められたものであり、今回の結果の方が信頼性が高いと考えられる。実際、4章に示すように、今回の結果は剛体球モデルによる計算結果 ($\log \beta_4 = 48.27$ [18]) と良く一致している。ただし、本研究においてはコロイドが直鎖状に生成されると仮定したため、得られた安定度定数の値は上限値に近い。粒径分布の測定により今後さらに精度の高い値を求めることが必要と考えられる。

2.4 まとめ

還元性条件において、 $\text{Pu} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ の溶解度を測定し、溶解度積を求めた。得られた値は $\log K_{sp}^0 = -58.72 \pm 0.15$ となり、イオン半径への依存性の根拠となった Rai らの値 (-56.85 ± 0.36) に比べてきわめて小さいことを確認した。また、コロイドの生成を考慮してポリマーモデルを用いることにより $\text{Pu}(\text{OH})_4$ の安定度定数を求めた。しかしながら、コロイドについては粒径分布の情報が不足しているので得られた安定度定数の値は上限値に近いと考えられる。今後、コロイドの粒径分布を測定し、安定度定数の精度を高めることが望まれる。また、プルトニウムの制限固相を確認するために粉末 X 線カメラ法を用いて測定する。

3. 酸化性条件におけるプルトニウムの溶解度測定

3.1 目的

前章までに、還元性条件において、 $\text{PuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ の溶解度を測定し、溶解度積を求めた。その結果、得られた値はそれぞれ Rai ら[1]によって示されたイオン半径への依存性から推定される値に比べてきわめて小さいものであり、再評価が必要であることを確認した。

比較のため、本章では酸化性条件における $\text{PuO}_2(\text{OH})_2$ の溶解度を評価することとする。 $\text{PuO}_2(\text{OH})_2$ の溶解度を測定して、溶解度積を求め、これまでの報告値と比較検討する。

3.2 実験

(1)試料調製

過飽和法による溶解度測定を行った。溶液を酸化性条件にするために NaClO を、イオン強度の調整には NaClO_4 を、水素イオン濃度(pH_c)の調整には NaOH 、 HClO_4 を用いた。これらの試薬は和光純薬工業(株)製の特級試薬を用いて、特に精製は行わなかった。純水はオルガノ(株)製カートリッジ純水器 G-20 型で精製した後、日本ミリポア・リミテッド社製 MILLI-QII システムによってさらに精製したものをを用いた。実験はグローブボックス内で行い、二酸化炭素の影響を排除するために Ar ガス雰囲気下の塩化ビニル製グローブボックスで行った。

試料水溶液の調製にあたっては、10ml ポリプロピレン製チューブに 0.1M NaClO_4 を約 3ml 入れ、酸化剤として 0.1M NaClO を 200 μl 加えた。その溶液を数時間おいた後に 10^{-4}M $\text{PuO}_2(\text{ClO}_4)_2$ を 1ml 加え、 NaOH 、 HClO_4 を用い pH を調整し、密栓した。

(3)濃度測定

サンプルを $25 \pm 1^\circ\text{C}$ で一定期間振とうさせた後、サンプルの pH_c および酸化還元電位を測定して液相を分取し、分画分子量 3000 のメンブランフィルター(日本ミリポア・リミテッド社)で遠心ろ過(6000rpm)し、そのろ液をシャーレに 10 μl とり蒸発乾固した。試料中のプルトニウムの放射能を α 線半導体検出器で測定した。

3.3 結果・考察

(1)プルトニウムの溶解度

溶解度の結果を Fig. 3-1 に、そのときの酸化還元電位を Fig. 3-2 に示す。また、吸光スペクトルの結果(Fig. 3-3) からプルトニウムの溶存種として 6 価と 5 価のイオン

が共存していることを確認した。なお、溶解度制限固相は、目視により 6 価の固相 ($\text{PuO}_2(\text{OH})_2$ もしくは $\text{PuO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) と確認された。

(2)溶解度積の算出

得られた溶解度の結果を用いて、この実験系における溶解度積 K_{sp} を求めた。6 価の場合の溶解度積は(3-1)式で表されるが、試料水溶液中には 5 価および 6 価のイオンが共存していることが確認されているので、5 価と 6 価のイオンの酸化還元反応(3-2)を用いることによって溶解度積を求めた。



(3-2)式の $\text{PuO}_2^+ - \text{PuO}_2^{2+}$ の電位については文献値[19]を用い、実験結果を(3-1)、(3-2)式に基づいて解析することにより、 $I=0.1$ の溶解度積を求めた($\log K_{sp} = -24.78 \pm 0.14$)。また、S.I.T.法を用いて、 $I=0$ の溶解度積 K_{sp}^0 を求めた ($\log K_{sp}^0 = -25.38 \pm 0.14$)。

(3)溶解度積についての文献値との比較

得られた溶解度積の値を Pu(VI)、Np(VI)、U(VI)についての文献値と比較した。Table 3-1 に示すように、今回の値をプルトニウムの文献値と比較すると、Kraus らや Moskvina らの文献値に比べて小さく、Lierse らや Musante らの文献値と比較的一致することが確認された。実験条件が異なることによる場合もあり、例えば、Kraus らの場合は溶媒に硝酸を用いているので、このために錯体の影響があると考えられる。そこで、今回の値が正しいものとしてウランやネプツニウムの溶解度積と比較すると、プルトニウムの溶解度積は最も小さい値となるが、ウランとネプツニウムとの比較からは、原子番号に伴い溶解度積が減少するといった単純な結果とはならない。

従って、ウランからプルトニウムまでの値についてその系統性を論ずるにあたっては、それぞれの値について信頼性を確認することが必要である。プルトニウムについては、今後は実験条件を制御することにより、溶存種がすべて 6 価のイオンのみとなる条件のもとで溶解度積を求め、今回得られた溶解度積の妥当性を評価していく必要がある。

3.4 まとめ

酸化性条件において、 $\text{PuO}_2(\text{OH})_2$ の溶解度を測定し、溶解度積を求めた。得られた

溶解度積の値からは、ウランからプルトニウムに至るアクチノイド元素についての系統的な挙動が単純なものではない可能性が示唆されることとなった。今後、今回得られた溶解度積の妥当性を確認していくことが必要である。また、それとともに、加水分解定数の妥当性についても再評価が必要と考えられる。

4. アクチニドイオンの加水分解定数の解析

4.1 目的

アクチニドイオンの溶解度を評価するにあたっては、溶解度積はもちろん、加水分解定数や錯生成定数などのデータを得ることが必要である。しかしながら、これまでの研究では実験データが十分でないものや、実験データがあってもその信頼性が十分に検討されていない場合もある。このような場合には、化学的に類似した元素の熱力学データを用いて当該元素の化学的挙動を予測することがしばしば行われる。従って、実験データの不足しがちなアクチニドイオンについては、化学的相似則の適用条件を検討しておくことはきわめて重要である。本章では、最外殻電子の配置が類似していて一般に化学的相似則がよく成立すると考えられているアクチニドイオンについて、加水分解定数にみられる系統性を検討する[18]。

4.2 アクチニドイオンの第1加水分解定数

従来の研究で報告されている、イオン強度 0 におけるアクチニドイオンの第1加水分解定数 β_1^0 の値を Fig. 4.1 に示す[18]。この図から明らかなように、 An^{3+} については原子番号の増加に伴い β_1^0 の値が大きくなる。このことは、従来から指摘されているように原子番号の増加に伴ってイオン半径が減少し（アクチニド収縮）、そのために静電相互作用が強くなるということに対応しているものと考えられる[34]。一方、 An^{4+} 、 AnO_2^+ 、 AnO_2^{2+} については、原子番号の増加に伴って逆に β_1^0 の値が小さくなることわかる。 AnO_2^{2+} の場合の原因として Choppin らは、アクチニルイオンの構造の中心にあるアクチニドイオンの有効電荷が原子番号の増加に伴って減少することを指摘している[35]。 AnO_2^+ については同様の説明が可能であるが、 An^{4+} については同様の説明は困難である。

これらのことは、アクチニドイオンの場合は通常の静電相互作用に加えて、混成軌道の形成など f 電子特有の相互作用が働く可能性を示唆している。そこで、本研究ではアクチニドイオンの加水分解定数の解析を行うことによって、各イオンの有効電荷を推定することとした。解析にあたっては剛体球モデルに有効電荷の概念を導入したもの[36]を用い、推定した有効電荷と f 電子の軌道半径等との関係を検討した[18]。また、2.3 節で求めた $Pu(OH)_4$ の安定度定数について、その妥当性を検討した。

4.3 剛体球モデルによる加水分解定数の解析

剛体球モデルにおいては、中心イオンとしてのアクチニドイオンの周囲に水分子

や水酸化物イオン等が配位し、6配位の正八面体構造を形成するものとする。
 それぞれのイオン種についての静電電位 E は(4-1)式から得られる。

$$E = \sum_{i \neq j} \frac{Z_i Z_j}{\epsilon r_{ij}} \quad (4-1)$$

ここで、 Z は各イオンの電荷、 ϵ は誘電率、 r は剛体球間の距離を表す。イオン強度 0 における第 n 加水分解定数 β_n^0 の値は、この電位と 6 配位すべてが水分子である場合の電位との差 ΔE から、(4-2)式によって算出される。

$$\beta_n^0 = \exp(-\Delta E / RT) \quad (4-2)$$

ここで、 R は気体定数、 T は絶対温度である。

(4-1)、(4-2)式を用いて、 β_n^0 の報告値から中心イオンであるアクチニドイオンの有効電荷を求めた。Table 4-1 に用いた加水分解種の β_n^0 を示す。ウランおよびアメリカウムについては熱力学データが編纂されている[45,62]ので、基本的にその値を採用した。その他のデータは、イオン強度が 0 でない報告値については S.I.T.法により近似的に β_n^0 を求めた。また、アクチニドイオンのイオン半径としては、Table 4-2 に示す配位数 6 の場合の結晶半径 r_c の文献値[95]を採用し、配位する水分子および水酸化物イオンの半径については報告値がないため、酸素イオンの報告値である $1.4 \times 10^{-10} \text{m}$ [94,95]を採用した。一方、アクチニドイオンおよび配位子の有効電荷については、 f 電子特有の相互作用が働く可能性のない Th^{4+} の電荷を +4 と仮定し、水酸化物イオンは -1 と仮定した。また、 AnO_2^+ 、 AnO_2^{2+} における酸素イオンの有効電荷はアクチニドイオンの有効電荷に依存し、アクチニルイオン全体の電荷としてそれぞれ +1, +2 になるように決定した。なお、水分子の双極子モーメントについては、それを有効電荷に置き換えて考慮することとした。

以上の条件のもとに、アクチニドイオンおよび水分子の有効電荷、剛体球間の誘電率の値を自由パラメータとして、Table 4-1 の加水分解定数の報告値に対して適合を行った。適合結果の例を Fig. 4-2 に、解析で得られたすべての β_n^0 の値を Table 4-1 に示す。報告値と計算値がよい一致を示していることがわかる。解析で得られたパラメータを Table 4-3 に示す。

4.4 考察

Table 4-3 に示すように、得られた An^{3+} 、 An^{4+} 、 AnO_2^+ 、 AnO_2^{2+} の有効電荷は、それぞ

れの正味の電荷すなわち+3、+4、+1、+2よりも大きな値となった。このことは、これらのイオンについては通常の静電相互作用に加えて何らかの過剰な相互作用が働くことを示唆していると考えられる。本研究ではその過剰な相互作用として、混成軌道形成などの f 電子特有の相互作用の可能性について検討を行った。Table 4-2 にアクチノイドイオンの 5f 電子の軌道半径 $\langle r \rangle$ の報告値[96]を示す。Table 4-2 から明らかなように、一般に $\langle r \rangle$ は結晶イオン半径 r_c より常に大きい。このことから、5f 電子が混成軌道形成に関与する程度を示す指標として $\langle r \rangle / r_c$ の値を採用し、有効電荷との関係性を調べることにした。Fig. 4-2 に有効電荷の $\langle r \rangle / r_c$ 依存性を示す。この図より、アクチノイドイオンの価数に関係なく有効電荷と $\langle r \rangle / r_c$ の関係は一定の傾向をもち、 $\langle r \rangle / r_c$ の値が大きいほど、すなわち 5f 電子の混成軌道形成に関与する程度が大きいと考えられるほど、有効電荷が大きくなっていることがわかる。ここで、有効電荷から正味の電荷を引いた有効電荷の過剰分 Z_{add} について、同様に $\langle r \rangle / r_c$ との関係性を調べたのが Fig. 4-3 である。Fig. 4-3 に示すように、 Z_{add} は点線で表される関係式に良く従う。

$$Z_{\text{add}} = 0.0217 \times (\langle r \rangle / r_c)^{8.23} \quad (4-3)$$

4.5 まとめ

以上のことから明らかなように、アクチノイドイオンの加水分解定数については通常の静電相互作用に加えて混成軌道の形成など f 電子特有の相互作用が寄与するものと考えられる。従って、今後さらに精度の高い実験データを蓄積することにより、過剰の相互作用による影響を明確にすることが必要である。また、5f 電子の混成軌道形成に関して理論的な観点からの検討を深め、化学的相似則の信頼性を高めることも必要である。

なお、比較のため、 $\text{Pu}(\text{OH})_4$ の安定度定数 β_4 についての文献値の平均値、剛体球モデルによる計算結果、2.3 節で求めた実験結果を Table 4-4 に示す。剛体球モデルを用いた結果と 2.3 節で求めた実験結果が良く一致することが明らかである。このことから 2.3 節で求めた実験結果の信頼性が確認されたと考えられる。

5. 総括

5.1 本研究のまとめ

還元性条件下において $\text{PuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ の溶解度を測定し、溶解度積 K_{sp}^0 を求めた。これらの値は、Rai らによって示されたイオン半径への依存性から推定される値に比べてきわめて小さいことを確認した。また、酸化性条件下において $\text{PuO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ の溶解度を測定し、溶解度積 K_{sp}^0 を求めた。た ($K_{sp}^0 = -24.78 \pm 0.14$)。得られた溶解度積の値からは、ウランからプルトニウムに至るアクチニド元素についての系統的な挙動が単純なものではないことが示唆された。

アクチニドイオンの加水分解定数の解析においては、加水分解定数の系統性が有効電荷の概念を導入した剛体球モデルによってよく表されることが確認され、 $\text{Pu}(\text{OH})_4$ の安定度定数 β_4 については剛体球モデルによって得られた値と、実験結果とポリマーモデルを用いて求めた値を比較することにより、両者がかなり一致することが確認された。

5.2 今後の課題

還元性条件下においては、プルトニウムについてコロイドの影響があることが確認された。今後はコロイドの影響についてさらに詳しく調べる必要がある。本研究においては、コロイドの粒径分布についての情報の不足のため、直線的なポリマーの生成を仮定して安定度定数を算出したが、得られた安定度定数の値は上限値であると考えられる。今後はコロイドの粒径分布などを測定することにより、安定度定数の精度を高める必要がある。

なお、プルトニウムについては溶解度制限固相を確認することが重要であるため、今後は固相の確認を行う必要がある。

謝辞

本研究の遂行にあたっては、山名 元氏 (京都大学原子炉実験所)、藤原健壯氏 (京都大学大学院工学研究科) をはじめ、多くの方々にご協力頂いた。記して感謝する。

参考文献

- [1] D. Rai, J. L. Swanson, J. L. Ryan: Solubility of $\text{NpO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{am})$ in the Presence of Cu(I)/Cu(II) Redox Buffer. *Radiochim. Acta* **42**, 35(1987).
- [2] T. Yajima, Y. Kawamura, S. Ueta : Uranium(IV) Solubility and Hydrolysis Constants under Reduced Conditions. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **353**, 1137(1995).
- [3] D. Rai, A. R. Feomy, S. M. Sterner, D. A. Moore, M. J. Mason, C. F. Novak: The Solubility of Th(IV) and U(IV) Hydrrous Oxides in Concentrated NaCl and MgCl_2 Solutions. *Radiochim. Acta* **79**, 239(1997).
- [4] H. Capdevila, P. Vitorge: Solubility Product of $\text{Pu}(\text{OH})_{4(\text{am})}$. *Radiochim. Acta* **82**, 11(1998).
- [5] J. I. Kim, B. Kanellakopulos: Solubility Products of Plutonium(IV) Oxide and Hydroxide. *Radiochim. Acta* **48**, 145(1989).
- [6] G. Gran, : Determination of the equivalenca point in potentiometric titrations. Part II. *Analyst* **77**, 661(1952).
- [7] T. Mitsugashira et al.: *Kakuriken-Kenkyu-houkoku*, **30**, 46(1997).
- [8] 朽山修ほか: ニアフィールドにおける物質移動に関する調査研究(IV)、(財) 原子力安全研究協会, p. 254(1997).
- [9] J. Fuger, F. L. Oetting: *The Chemical Thermodynamics of Actinide Elements and Compounds*(1976).
- [10] D. Rai: Solubility Product of Pu(IV) Hydrrous Oxide and Equilibrium Constants of Pu(IV)/Pu(V), Pu(IV)/Pu(VI), and Pu(V)/Pu(VI) Couples. *Radiochem. Acta* **35**, 97(1984).
- [11] J.A. Perez-Bustamante: Solubility Product of Tetravalent Plutonium Hydroxide and Study of the Amphoteric Character of Hexavalent Plutonium Hydroxide. *Radiochem. Acta* **4**, 67(1965).
- [12] M. Kasha: Reactions between plutonium ions in perchloric acid solutions: Rate, mechanisms and equilibria. *The transuranium Elements*, Natl. Nuclear Energy Ser. IV14B, Mac-Graw-Hill Book Company Inc., New York.(1949).
- [13] P. J. Flory: *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell Univ. Press, New York(1953).
- [14] S. Nakayama. H. Moriyama, H. Arimoto, K. Higashi: Behaviors of Americium in Aqueous Solutions Containing Iron. *J. Nucl. Sci. and Technol.* **23**, 731(1986).
- [15] H. Metivier, R. Guillaumont: *Radiochem. Hydrolysis of Tetravalent Plutonium*. *Radioanal. Lett.* **1**, 209(1969).

- [16] Ch. Lierse: Chemisches Verhalten von Plutonium in Natuerlichen, Aquatischen Systemen: Hydrolyse, Carbonatkomplexierung und Redoxreaktionen. Ph. D. Thesis, Techn. Univ. München (1985).
- [17] É. M. Pazukhin, E. G. Kudryavtsev: Stability Constants of Hydrolyzed Forms of Pu(IV) and Solubility Product of its Hydroxide. *Sov. Radiochem.* **32**, 318(1990).
- [18] H. Moriyama, A. Kitamura, K. Fujiwara, H. Yamana, Analysis of Mononuclear Hydrolysis Constants of Actinide Ions by Hard Sphere Model. *Radiochim. Acta*, in press.
- [19] S. W. Rabideau: *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 2705(1956).
- [20] Y. Kato, T. Kimura, Z. Yoshida, N. Nitani: Solid-Liquid Phase Equilibria of Np(VI) and of U(VI) under Controlled CO₂ Partial Pressures. *Radiochem. Acta* **74**, 21(1996).
- [21] G. Meinrath, T. Kimura: Behaviour of U(VI) Solids under Conditions of Natural Aquatic Systems. *Inorg. Chim. Acta* **204**, 79(1993).
- [22] J. Bruno, A. Sandino: The Solubility of Amorphous and Crystalline Schoepite in Neutral to Alkaline Aqueous Solutions. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **127**, 871(1989).
- [23] K. H. Gayer, H. Leider: The Solubility of Uranium Trioxide, UO₃·xH₂O, in Solutions of Sodium Hydroxide and Perchloric Acid at 25 °C. *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 1448(1955).
- [24] U. Kramer-Schnabel, H. Bischoff, R. H. Xi, G. Marx: Solubility Products and Complex Formation Equilibria in the Systems Uranyl Hydroxide and Uranyl Carbonate at 25 °C and I = 0.1 M. *Radiochim. Acta* **56**, 183(1992).
- [25] A. K. Babko, V. S. Kodenskaya: Equilibria in Solutions of Uranyl Carbonate Complexes. *Russ. J. Inorg. Chem.* **5**, 1241(1960).
- [26] R. G. Milkey: *Anal. Chem.* **26**, 1800(1954).
- [27] K.A. Kraus, F. Nelson : The Hydrolytic Behavior of Uranium and the Transuranic Elements. I. The +5 And +6 Oxidation States. AECD-1864(1948).
- [28] C. F. Baes, Jr., R. E. Mesmer: *The Hydrolysis of Cations*, J. Wiley and Sons, New York 1976.
- [29] A. I. Moskvin: Hydrolytic Behavior of Neptunium (IV, V, VI). *Sov. Radiochem.* **13**, 700(1971).
- [30] Ch. Lierse, J. I. Kim: Chemisches Verhalten von Plutonium in Natorlichen Aquatischen Systemen: Hydrolyse, Carbonatkomplexierung und Redoxreaktionen. Rep. RCM 02286, Institut für Radiochemie, TU München(1986).
- [31] Y. Musante, M. Porthault: Contribution a l'Etude des Formes Hydroxylees de l'ion Plutonyle. *Radiochem. Radioanal. Lett.* **15**, 299(1973).

- [32] A. I. Moskvina, V. P. Zaitseva: *Sov. Radiochem.* **4**, 138(1962).
- [33] K. A. Kraus: Hydrolytic Behavior of the Heavy Elements. *Proc. Int. Conf. on the Peaceful Uses of Atomic Energy (Geneva, Italia)*, **7**, 245(1956).
- [34] J. J. Katz, G. T. Seaborg, L. R. Morss: *The Chemistry of the Actinide Elements*, 2nd Ed., Chapman and Hall, London(1986).
- [35] G. R. Choppin, L. F. Rao : Complexation of Pentavalent and Hexavalent Actinides by Fluoride. *Radiochim. Acta* **37**, 143(1984)
- [36] H. Moriyama, M. I. Pratopo, K. Higashi : Systematics of Hydrolysis and Complexation Constants of Transuranium Elements. *Radiochim. Acta* **66/67**, 73(1994).
- [37] M. Mefod'eva, N. N. Krot, T. V. Afanaseva, A. D. Gel'man : Hydrolysis of Neptunium(III). *Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.* **23**, 2285(1974).
- [38] B. Allard, H. Kipatsi, J. O. Liljenzin: Expected Species of Uranium, Neptunium and Plutonium in Neutral Aqueous Solutions. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **42**, 1015(1980).
- [39] K. A. Kraus, J. R. Dam : Hydrolytic Behavior of Plutonium(III), Acid-Base Titrations of Plutonium(III). *Natl. Nuclear Energy Ser., Div. IV, 14B, Transuranium Elements, Pt.I*, p. 466(1949).
- [40] G. M. Nair, K. Chandler, J. K. Joshi: Hydrolysis Constants of Plutonium(III) and Americium(III). *Radiochim. Acta* **30**, 37(1982).
- [41] S. Hubert, M. Hussonois, L. Brellard, R. Guillaumont : Fonctions Thermodynamiques de Complexation des Ions $\text{Pu}(\text{aq})^{3+}$ a $\text{Fm}(\text{aq})^{3+}$. in: "Transplutonium Elements 1975", W. Müller and R. Lindner eds., North-Holland, Amsterdam (1976).
- [42] S. Hubert, M. Hussonois, R. Guillaumont : Comportement du Plutonium Trivalent Lors de Son Extraction par la Thenoyltrifluoroacetone. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **37**, 1255(1975).
- [43] R. M. Smith, A. E. Martell : *Critical Stability Constants*, Plenum Press, New York(1976).
- [44] B. Desire, M. Hussonois, R. Guillaumont : Determination of the First Hydrolysis Constant of Americium, Curium, Berkelium and Californium. *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci. Ser. C* **269**, 448(1969).
- [45] R. J. Silva, G. Bidoglio, M. H. Rand, P. B. Robouch, H. Wanner, I. Puigdomenech: *The Chemical Thermodynamics of Americium*, North-Holland, Amsterdam(1995).
- [46] A. B. Shalnets, A. V. Stepanov: Investigation of Complex Formation of the Trivalent Actinide and Lanthanide Elements by the Method of Electromigration XVII. Hydrolysis. *Sov. Radiochem.* **14**, 290(1972).

- [47] N. Edelstein, J. Bucher, R. Silva, H. Nitsche : Thermodynamic Properties of Chemical Species in Nuclear Waste. ONWI-399/LBL-14996(1983).
- [48] Th. Fanghänel, J. I. Kim, P. Paviet, R. Klenze, W. Hauser : Thermodynamics of Radioactive Trace Elements in Concentrated Electrolyte Solutions: Hydrolysis of Cm³⁺ in NaCl-Solutions. *Radiochim. Acta* **66/67**, 81(1994).
- [49] R. Guillaumont, C. Ferreira de Miranda, M. Galin : Determination of the First Hydrolysis Constant of Curium. *C. R. Acad. Sci. Ser. C* **268**, 140(1969).
- [50] B. Marin, T. Kikindai, D. Gourisse: CEA332-1044(1968).
- [51] M. Hussonnois, S. Hubert, L. Brillard, R. Guillaumont : Determination of the First Hydrolysis Constant of Einsteinium. *Radiochem. Radioanal. Lett.* **15**, 47(1973).
- [52] K.A. Kraus, R. W. Holmberg : Hydrolytic Behavior of Metal Ions. II. Hydrolysis of Thorium(IV). *J. Phys. Chem.* **58**, 325(1954).
- [53] S. Hietanen, L. G. Sillén : Studies on the Hydrolysis of Metal Ions. 60. Hydrolysis of the Th(IV) Ion in 3 m (Na)Cl Medium. *Acta Chem. Scand.* **22**, 265(1968).
- [1] C. F. Baes Jr., N. J. Meyer, C. E. Roberts : The Hydrolysis of Thorium(IV) at 0 and 95 °. *Inorg. Chem.* **4**, 518(1965).
- [55] M. Beran : Mononukleare Hydrolysenkomplexe des Thoriums. *Collect. Czech. Chem. Commun.* **32**, 1368(1967).
- [56] K. Pan, T. M. Hseu : A Physico-Chemical Study on the Hydrolysis of Thorium Nitrate. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **28**, 162(1955).
- [57] B. I. Nabivanets, L. N. Kudritskaya : Hydroxycomplexes of Thorium(IV). *Ukr. Khim. Zh.* **30**, 891(1964).
- [58] L. N. Ushevenko, N. A. Skorik : Stability of Acetate Complexes of Scandium and Thorium in Water and Aqueous Ethanol Mixtures. *Sov. Radiochem.* **13**, 665(1971).
- [59] S. Kiciak, T. Stefanowicz : The Formations Constants of Thorium Hydroxycomplexes Determined by the Method of Potentiometric Titration. *Rocz. Chem.* **45**, 1801(1971).
- [60] H. Moon : Equilibrium Ultrafiltration of Hydrolyzed Thorium(IV) Solutions. *Bull. Korean Chem. Soc.*, **10**, 270(1989).
- [61] I. Engkvist, Y. Albinsson : Hydrolysis Studies of Thorium Using Solvent Extraction Technique. *Radiochim. Acta* **58/59**, 109(1992).
- [62] I. Grenthe, et al.: "The Chemical Thermodynamics of Uranium", North-Holland, Amsterdam (1992).
- [63] J. C. Sullivan, J. C. Hindman : The Hydrolysis of Neptunium(IV). *J. Phys. Chem.* **63**, 1332(1959).

- [64] J. Duplessis, R. Guillaumont : Hydrolyse du Neptunium Tetravalent. *Radiochem. Radioanal. Lett.* **31**, 293(1977).
- [65] A. M. Fedoseev, V. F. Peretrukhin, M. M. Orlova, N. N. Krot : Spectrophotometric Study of the Hydrolysis of Tetravalent Neptunium in Aqueous Organic Solutions. *Sov. Radiochem.* **20**, 686(1978).
- [66] K.A. Kraus, F. Nelson : Hydrolytic Behavior of Metal Ions. I. The Acid Constants of Uranium(IV) and Plutonium(IV). *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 3901(1950).
- [67] S. W. Rabideau, R. J. Kline : A Spectrophotometric Study of the Hydrolysis of Plutonium(IV). *J. Phys. Chem.* **64**, 680(1960).
- [68] S. W. Rabideau, J. F. Lemons : The Potential of the Pu(III)-Pu(IV) Couple and the Equilibrium Constants for Some Complex Ions of Pu(IV). *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 2895(1951).
- [69] S. W. Rabideau : The Hydrolysis of Plutonium(IV). *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 3675(1957).
- [70] J. M. Cleveland : Sulfamate Complexes of Plutonium(IV). *Inorg. Chem.* **7**, 874(1968).
- [71] J. C. Hindman : Ionic Species of Plutonium Present in Aqueous Solution of Different Acids. in: "The Transuranium Elements", Seaborg, G.T., Katz, J.J., Manning, W.M. eds., McGraw-Hill, New York, p. 370(1949).
- [72] H. Metivier, R. Guillaumont : Hydrolysis and Complexing of Tetravalent Plutonium. *J. Inorg. Nucl. Chem., Suppl.* p.179(1976).
- [73] K. A. Kraus, F. Nelson, G. I. Johnson : Chemistry of Aqueous Uranium(V). *J. Am. Chem. Soc.* **71**, 2510(1949).
- [74] Yu. P. Davydov, V. M. Efremkov : Investigation of the Hydrolytic Properties of Tetravalent Uranium. II. Conditions of Formation of Mononuclear and Polynuclear Hydroxo Complexes of U(VI) in Solution. *Sov. Radiochem.* **17**, 160(1975).
- [75] K. H. Schmidt, S. Gordon, R. C. Thompson, J. C. Sullivan: A Pulse Radiolysis Study of the Reduction of Neptunium(V) by the Hydrated Electron. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **42**, 611(1980).
- [76] J. Bruno, I. Casas, B. Lagerman, M. Muñoz : The Determination of the Solubility of Amorphous $UO_2(s)$ and the Mononuclear Hydrolysis Constants of Uranium(IV) at 25 °C. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **84**, 153 (1987).
- [77] J. L. Ryan, D. Rai : Thorium(IV) Hydrated Oxide Solubility. *Inorg. Chem.* **26**, 4140(1987).
- [78] Ch. Lierse, W. Treiber, J. I. Kim : Hydrolysis Reactions of Neptunium(V). *Radiochim.*

- Acta **38**, 27(1985).
- [79] Th. Fanghänel, V. Neck, J. I. Kim : Thermodynamic of Neptunium(V) in Concentrated Salt Solutions: II. Ion Interaction (Pitzer) Parameters for Np(V) Hydrolysis Species and Carbonate Complexes. *Radiochim. Acta* **69**, 169(1995).
- [80] L. Maya : Hydrolysis and Carbonate Complexation of Dioxoneptunium(V) in 1.0 M NaClO₄ at 25 °C. *Inorg. Chem.* **22**, 2093(1983).
- [81] E. P. Sevost'yanova, G. V. Khalturin : Hydrolytic Behavior of Neptunium(V). *Sov. Radiochem.* **18**, 738(1976).
- [82] G. Bidoglio, G. Tanet, A. Chatt,: Studies on Neptunium(V) Carbonate Complexes under Geologic Repository Conditions. *Radiochim. Acta* **38**, 21(1985).
- [83] S. L. Phillips, L. F. Silvester : Database for nuclear-waste disposal for temperatures up to 300 °C. LBL-14722(1982).
- [84] D. A. Bennett, D. Hoffman, H. Nitsche, R. E. Russo, R. A. Torres, P. A. Baisden, J. E. Andrews, C. E. A. Palmer, R. J. Silva : Hydrolysis and Carbonate Complexation of Dioxoplutonium(V). *Radiochim. Acta* **56**, 15(1992).
- [85] S. Magirius, W. T. Camall, J. I. Kim : Radiolytic Oxidation of Am(III) to Am(V) NaCl Solutions. *Radiochim. Acta*, **38**, 29(1985).
- [86] S. Stadler : Chemisches Verhalten von Americium in Natuerlichen Aquatischen Systemen: Hydrolyse, Radiolyse- und Redox-Reaktionen. Ph. D. Thesis, Techn. Univ. München, (1987).
- [87] A. Cassol, L. Magon, G. Tomat, R. Portanov ,: Soluble Intermediates in the Hydrolysis of Neptunium(VI) and Comparison with Other Actinides(VI). *Inorg. Chem.* **11**, 515(1972).
- [88] A. Cassol, L. Magor, R. Portanova, E. Tondello : Hydrolysis of Plutonium(VI): Acidity Measurements in Pherchlorate Solutions. *Radiochim. Acta* **17**, 28(1972).
- [89] I. Pashalidis, J. I. Kim, T. Ashida, I. Grenthe : Spectroscopic Study of the Hydrolysis of PuO₂²⁺ in Aqueous Solution. *Radiochim. Acta* **68**, 99(1995).
- [90] J. I. Kim, M. Bernkopf, Ch. Lierse, F. Koppold : Hydrolysis Reactions of Am(III) and Pu(VI) Ions in Near Neutral Solutions. in: "Geochemical Behavior of Diposed Radioactive Waste", (Barney, S., Navratil, J.D., Schultz, W.W. eds.), ACS Sym. Ser. **246**, Am. Chem. Soc., Washington D.C., p. 115(1984).
- [91] M. E. Krevinskaya, V. D. Nikol'skii, B. G. Pozharskii, E. E. Zastenker : Properties of Plutonyl Nitrate Acid Solutions. (I) Hydrolysis of Plutonyl Nitrate. *Radiokhimiya* **1**, 548(1959).

- [92] T. Yamamura, A. Kitamura, A. Fukui, S. Nishikawa, T. Yamamoto, H. Moriyama : Solubility of U(VI) in Highly Basic Solutions. *Radiochim. Acta* **83**, 139(1998).
- [93] H. Moriyama, M. I. Pratopo, K. Higashi : Hydrolysis and Carbonate Complexation of Np(VI) in High pH Solutions. *Radiochim. Acta* **69**, 49(1995).
- [94] R. D. Shanon : Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. *Acta Crystallogr.* **A32**, 751(1976).
- [95] G. J. Janz : *Molten Salt Handbook*, Academic Press, New York(1967).
- [96] J. P. Desclaux, A. J. Freeman : Atomic Properties of Actinides. in "Handbook on the Physics and Chemistry of the Actinides", A. J. Freeman and G. H. Lander eds., North-Holland, Amsterdam(1984).

Table 2-1. Solubility products of $\text{PuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} (\text{am})^*$.

Ref.	Media			$K_{\text{sp}} I=0^*$
Capdevila et al. [4]	0.1 to 3	M	NaCl	$-58.30 \pm 0.50^*$
Kim et al. [5]	1.0	M	NaClO_4	$-60.73 \pm 0.05^*$
Rai et al. [10]	0.1	M	nitric media	$-56.85 \pm 0.36^*$
Perez [11]				-47.3 to -56.3
Kasha [12]	0.06	M	HCl	-55.1
	1.0	M	NaClO_4	-55.2
This work	1.0	M	NaClO_4	$-58.72 \pm 0.15^*$

*Recalculated from the experimental data by using the SIT[62].

Table 2-2. Stability constant of Pu(OH)₄.

Refs.	stability constant of Pu(OH) ₄
Metivier et al. [15]	49.5
Lierse et al. [16]	43.1
Pazukhin et al. [17]	46.19
This work	48.46 ± 0.29*

*Recalculated from the experimental data by using the SIT[62].

Table 3-1. Comparison of solubility products of actinide(VI) or actinyl(VI) hydroxides.

Solid phase	Refs.	Media	K _{sp}
UO ₃ ·2H ₂ O	Kato et al. [20]	0.1 M NaClO ₄	-22.15 ± 0.06
	Meinrath et al. [21]	0.1 M NaClO ₄	-22.34 ± 0.23
	Meinrath et al. [21]	0.1 M NaClO ₄	-22.20 ± 0.12
UO ₃ ·2H ₂ O _(cr)	Bruno et al. [22]	0.5 M NaClO ₄	-21.26 ± 0.02
UO ₃ ·2H ₂ O _(am)	Bruno et al. [22]	0.5 M NaClO ₄	-20.93 ± 0.01
UO ₃ ·H ₂ O	Gayer et al. [23]	NaOH/HClO ₄	-21.96
UO ₂ (OH) ₂	Kramer-Schnabel et al. [24]	0.1 M NaClO ₄	-22.21 ± 0.01
	Babko et al. [25]	0.2 M NH ₄ NO ₃	-21.74
	Milkey [26]	NH ₃ /HNO ₃	-21.9 ± 0.3
	Kraus et al. [27]	0.1 M NaNO ₃	-23.5
NpO ₃ ·H ₂ O	Kato et al. [20]	0.1 M NaClO ₄	-21.72 ± 0.13
NpO ₃ ·H ₂ O	Kato et al. [20]	0.1 M NaClO ₄	-21.74 ± 0.22
NpO ₂ (OH) ₂	Baes et al. [28]	I=0	≤ -21.4
NpO ₂ (OH) ₂	Moskvin et al. [29]	0.2 M	-22.7
PuO ₂ (OH) ₂	Lierse et al. [30]	0.1 M NaClO ₄	-23.0
PuO ₂ (OH) ₂	Musante et al. [31]	0.1 M NaClO ₄	-24.05 ± 0.2
PuO ₂ (OH) ₂	Moskvin et al. [32]	NH ₄ ClO ₄	-22.74
PuO ₂ (OH) ₂	Kraus et al. [33]	0.1 M NaNO ₃	-20.5
PuO ₂ (OH) ₂	This work	0.1 M NaClO ₄	-24.78 ± 0.14

Table 4-1. Selected hydrolysis constants of actinide ions.

valency	species	ion interaction coefficient ^a	number of data	log β_n^0		reference
				average of literature data	calculated value	
An(III)	NpOH ²⁺	0.39	1	7.18	7.18	37
	PuOH ²⁺	0.39	7	8.51 ± 1.66	8.51	38-44
	AmOH ²⁺	0.39	1 ^b	7.60 ± 0.70	7.24	45
	CmOH ²⁺	0.39	7	8.79 ± 1.88	8.57	41,44, 46-50
	BkOH ²⁺	0.39	1	8.74	8.74	44
	CfOH ²⁺	0.39	2	9.22 ± 0.53	9.22	44,51
	EsOH ²⁺	0.39	1	9.50	9.50	51
	FmOH ²⁺	0.39	1	10.84	10.84	51
	Am(OH) ₂ ⁺	0.17	1 ^b	13.90 ± 0.60	13.21	45
	Cm(OH) ₂ ⁺	0.17	2	15.76 ± 4.90	15.87	46,48
	Am(OH) ₃	-	1 ^b	16.30 ± 0.50	16.88	45
An(IV)	ThOH ³⁺	0.48	15	11.27 ± 1.14	12.56	28,52-61
	PaOH ³⁺	0.48	3	14.83 ± 0.03	15.85	28,43
	UOH ³⁺	0.48	1 ^b	13.46 ± 0.06	15.03	62
	NpOH ³⁺	0.48	5	13.26 ± 1.00	14.97	28,63-65
	PuOH ³⁺	0.48	15	13.38 ± 0.51	14.61	15-17, 28,66-73
	Th(OH) ₂ ²⁺	0.39	9	22.43 ± 1.74	23.84	28,43,52, 55,57,60, 61
	Pa(OH) ₂ ²⁺	0.39	3	28.51 ± 0.91	30.40	28,43
	U(OH) ₂ ²⁺	0.39	1	26.12	28.74	74
	Np(OH) ₂ ²⁺	0.39	2	28.79 ± 1.48	28.61	64,75
	Pu(OH) ₂ ²⁺	0.39	5	27.46 ± 1.65	27.90	15-17, 28,72
	Th(OH) ₃ ⁺	0.17	5	33.41 ± 4.18	32.76	55,57,60, 66
	Pa(OH) ₃ ⁺	0.17	1	42.44	42.56	43
	U(OH) ₃ ⁺	0.17	1	43.69	40.06	76

	$\text{Pu}(\text{OH})_3^+$	0.17	5	38.90 ± 2.03	38.75	15-17, 28,72
	$\text{Th}(\text{OH})_4$	-	7	40.94 ± 4.65	40.40	28,55,57, 60,61,77
	$\text{Pa}(\text{OH})_4$	-	2	54.71 ± 2.67	53.42	28,43
	$\text{U}(\text{OH})_4$	-	1	53.63	50.06	76
	$\text{Np}(\text{OH})_4$	-	1	50.09	49.75	61
	$\text{Pu}(\text{OH})_4$	-	6	48.68 ± 2.78	48.27	15,17, 28,30,72
	$\text{U}(\text{OH})_5^-$	-0.09	1	54.00	57.67	28
An(V)	PaO_2OH	-	1	9.50	9.50	28
	NpO_2OH	-	12	4.45 ± 0.97	3.32	28,29,75 78-83
	PuO_2OH	-	4	4.31 ± 0.03	4.31	28,39 83,84
	AmO_2OH	-	2	1.27 ± 0.42	1.27	85,86
	$\text{NpO}_2(\text{OH})_2^-$	-0.09	2	4.67 ± 0.30	5.24	78,79
An(VI)	UO_2OH^+	-0.06	1 ^b	8.80 ± 0.30	8.74	62
	NpO_2OH^+	-0.06	2	9.13 ± 0.39	8.51	28,87
	PuO_2OH^+	-0.06	8	9.05 ± 0.97	8.47	16,28,31, 39,88-91
	$\text{PuO}_2(\text{OH})_2$	-	6	16.81 ± 2.17	15.51	16,31,39 89-91
	$\text{UO}_2(\text{OH})_3^-$	-0.09	2 ^c	21.97 ± 1.17	20.83	62,92
	$\text{NpO}_2(\text{OH})_3^-$	-0.09	1	20.00	20.20	93
	$\text{PuO}_2(\text{OH})_3^-$	-0.09	5	18.90 ± 1.90	19.96	16,31,39 89-92
	$\text{UO}_2(\text{OH})_4^{2-}$	-0.13[71]	2 ^c	23.30 ± 0.40	24.17	62,92

^aValues taken or estimated from the NEA Thermochemical Data Base project[45,62] unless indicated otherwise.

^bValues taken from the NEA Thermochemical Data Base project[45,62].

^cAverage values of the recommended[62] and recently obtained ones[95].

Table 4-2. Ionic radii of actinide ions for coordination number 6 (r_c)[34] and 5f orbital radial expectation values $\langle r \rangle$ [96] (10^{-10} m).

valency	$\langle r \rangle / r_c$			
	III	IV	V	VI
Ac	-- / 1.12			
Th	-- / --	-- / 0.93		
Pa	-- / 1.05	1.36 / 0.91	-- / 0.78	
U	1.38 / 1.03	1.30 / 0.89	1.24 / 0.76	(1.19) ^a / 0.73
Np	1.31 / 1.01	1.25 / 0.87	1.20 / 0.75	1.15 / 0.72
Pu	1.26 / 1.00	1.20 / 0.86	1.15 / 0.74	1.12 / 0.71
Am	1.21 / 0.98	1.16 / 0.85	1.12 / (0.73) ^a	1.08 / --
Cm	1.17 / 0.97	-- / 0.84		
Bk	1.12 / 0.96	1.09 / 0.83		
Cf	1.09 / 0.95			
Es	1.06 / 0.93			
Fm	1.03 / 0.92			

^aEstimated by extrapolation.

Table 4-3. Effective charges of actinide ions obtained from the analysis
by using the hard sphere model*.

valency	III	IV	V	VI
Th		(4)		
Pa		4.52 ± 0.17	3.38 ± 0.35	
U		4.37 ± 0.15		3.23 ± 0.20
Np	3.13 ± 0.41	4.34 ± 0.14	2.40 ± 0.46	3.19 ± 0.23
Pu	3.36 ± 0.37	4.27 ± 0.12	2.55 ± 0.50	3.18 ± 0.24
Am	3.13 ± 0.25		2.08 ± 0.61	
Cm	3.35 ± 0.24			
Bk	3.37 ± 0.37			
Cf	3.45 ± 0.36			
Es	3.49 ± 0.35			
Fm	3.70 ± 0.32			

*The dielectric constant and effective electric charge of water molecules were obtained to be 7.60 ± 5.17 and -0.57 ± 0.18 , respectively.

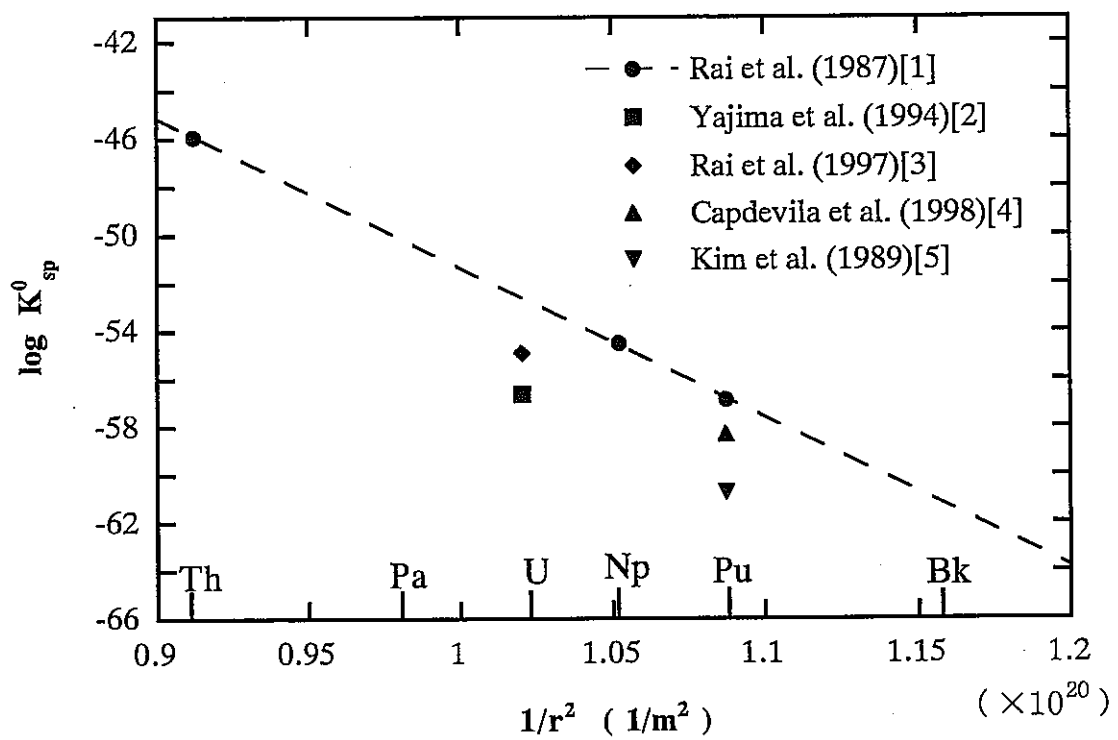


Fig.1-1. Comparison of solubility products of $An(OH)_4$.

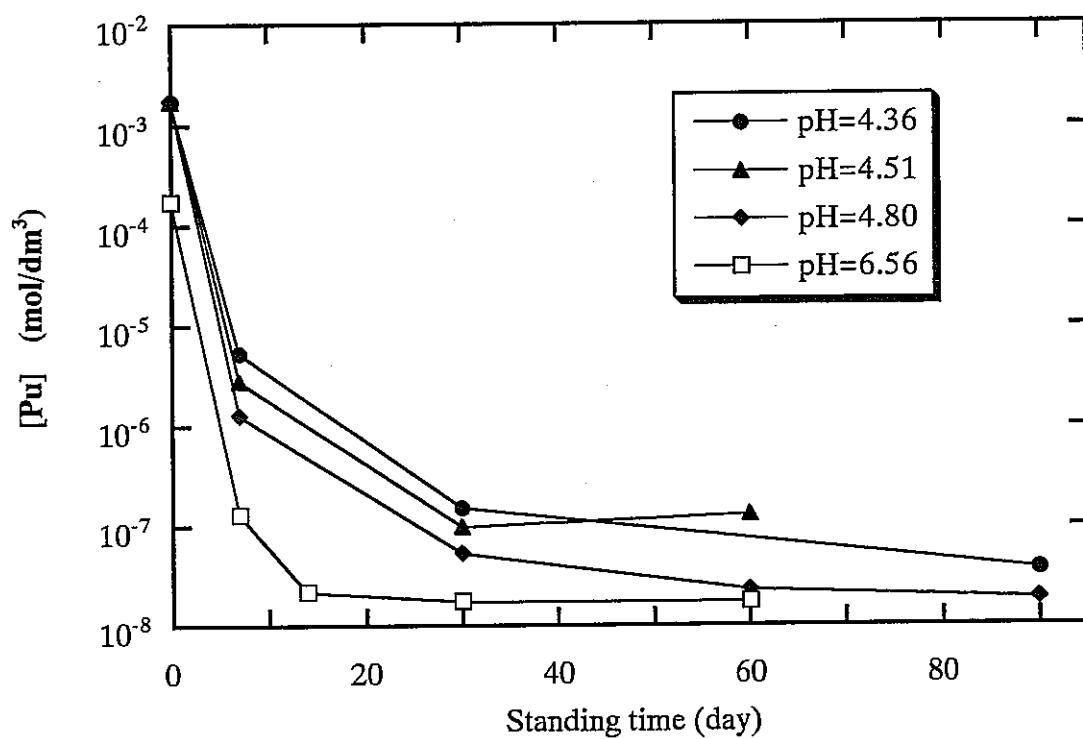


Fig.2-1. Time dependence of Pu concentrations in oversaturated solutions under a reducing condition.

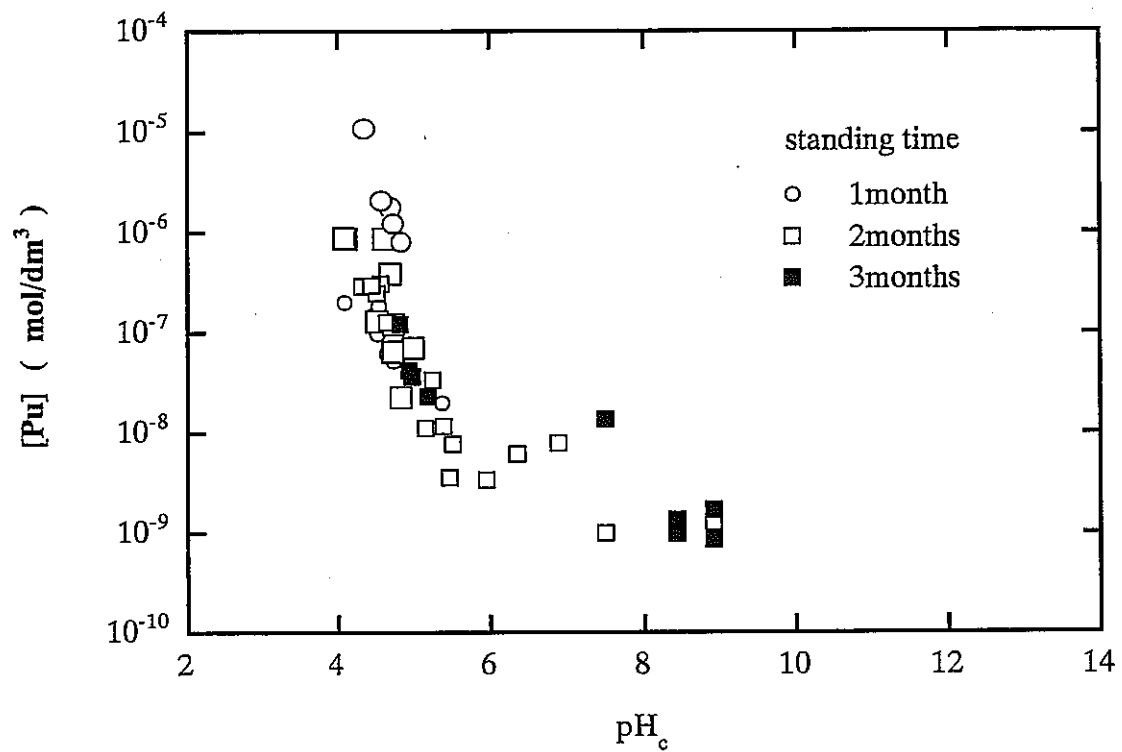


Fig.2-2. Solubility of $\text{PuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ under reducing conditions.

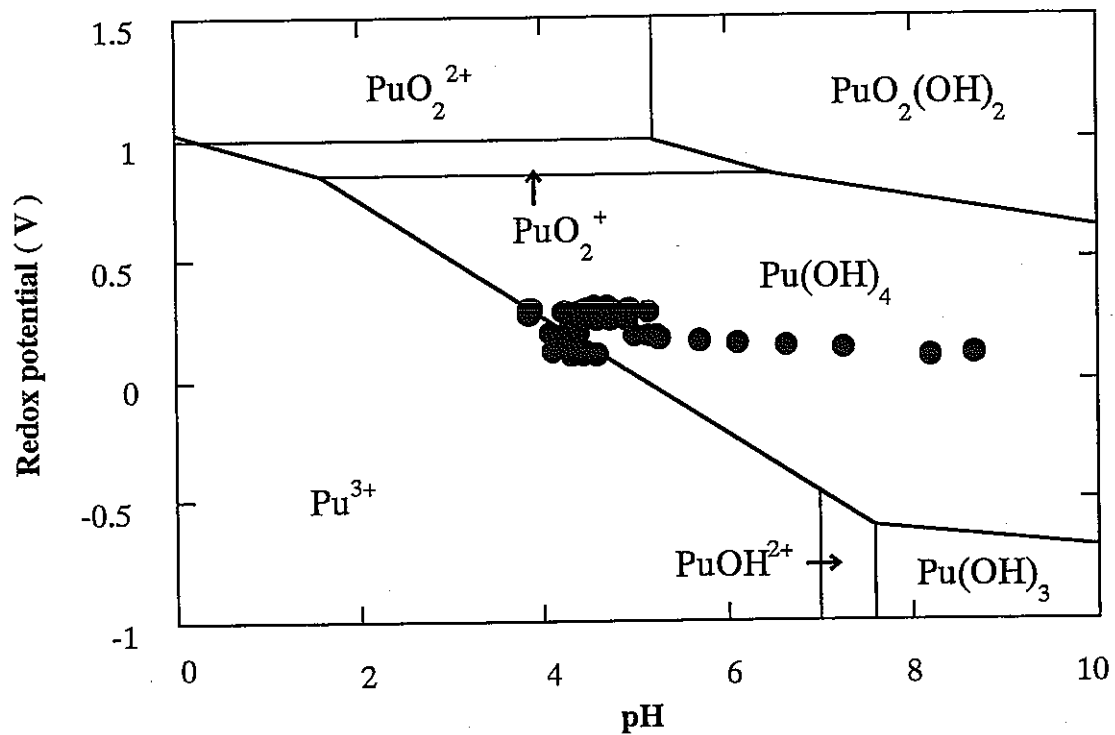


Fig.2-3. Measured redox potentials as function of pH.
Pourbaix diagram of plutonium solution is of the literature [8] .

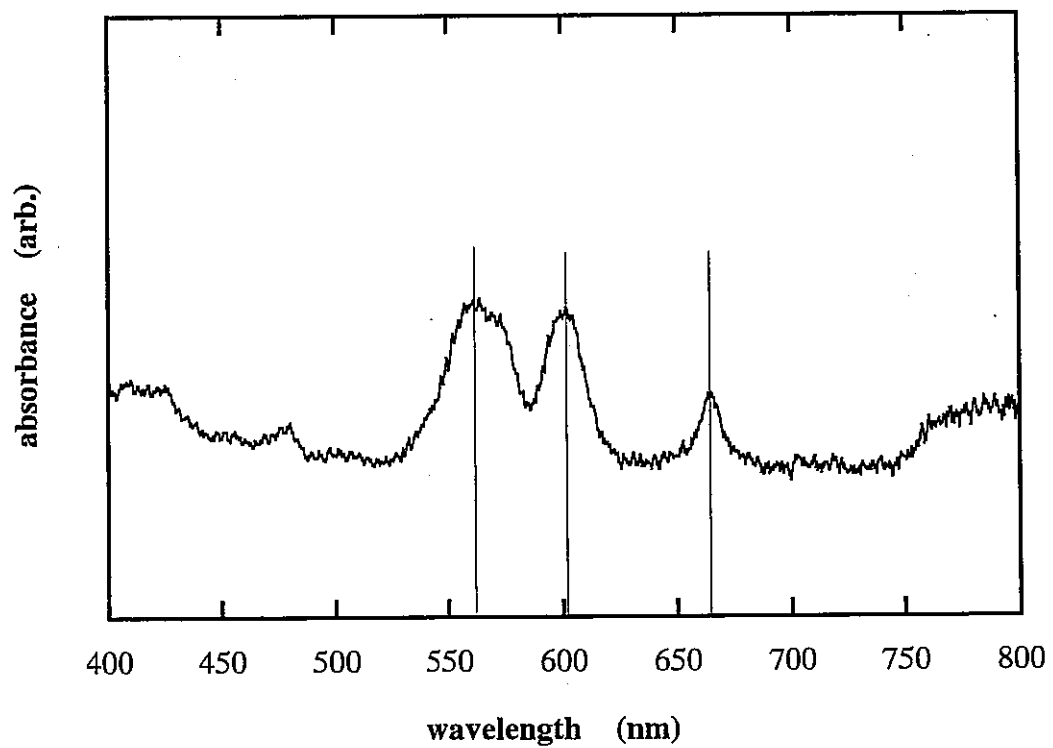


Fig.2-4. Absorption spectrum of Pu species in the solution at pH = 4.04.

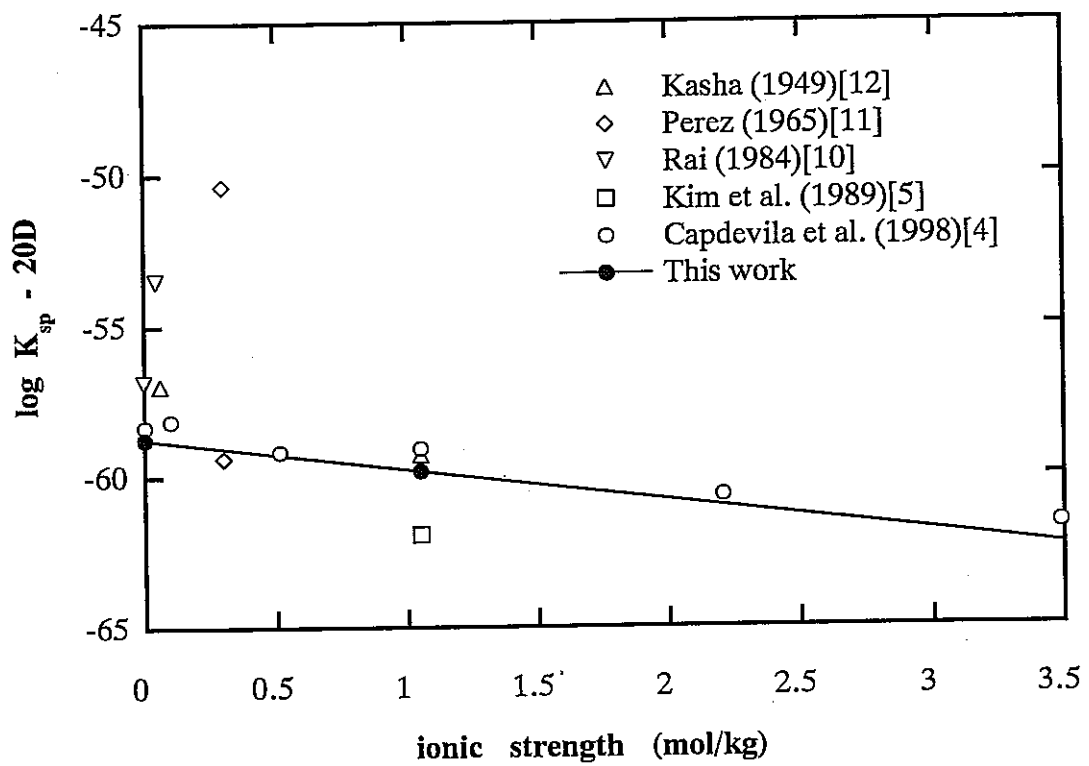


Fig.2-5. Ionic strength dependence of solubility product values.

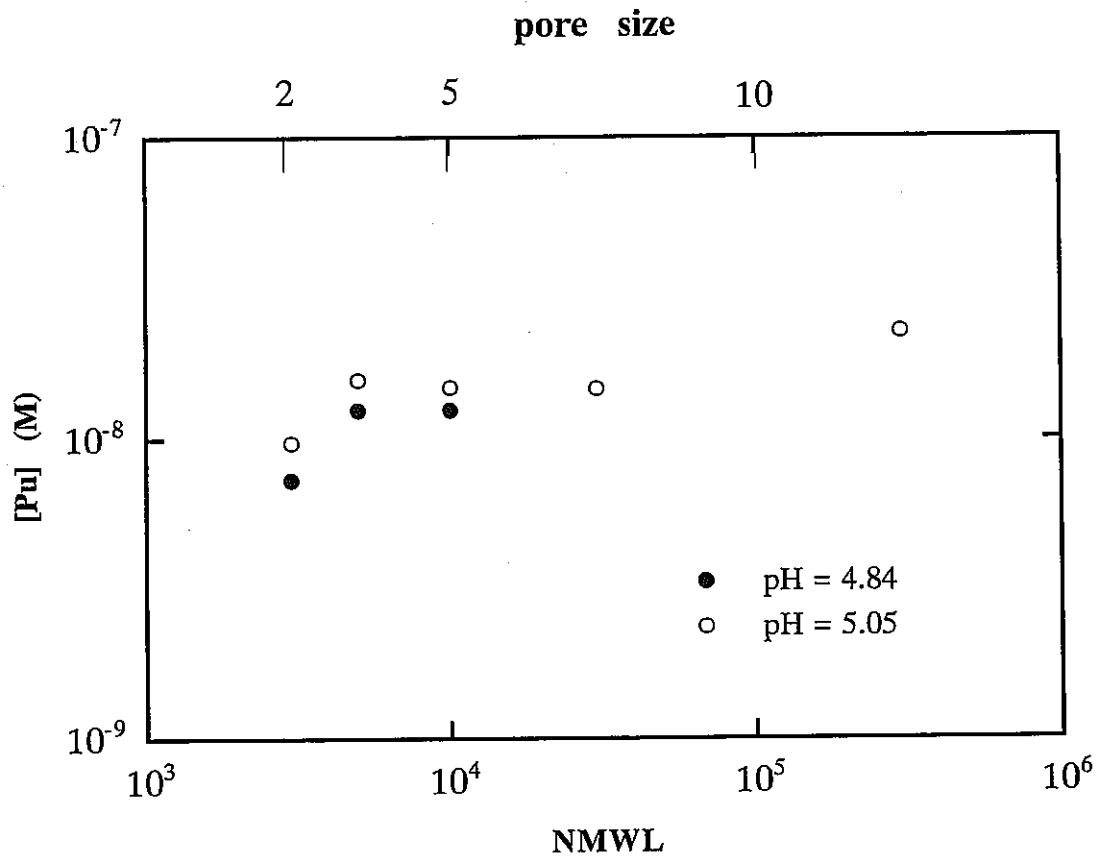


Fig.2-6. Size distributions of Pu solution.

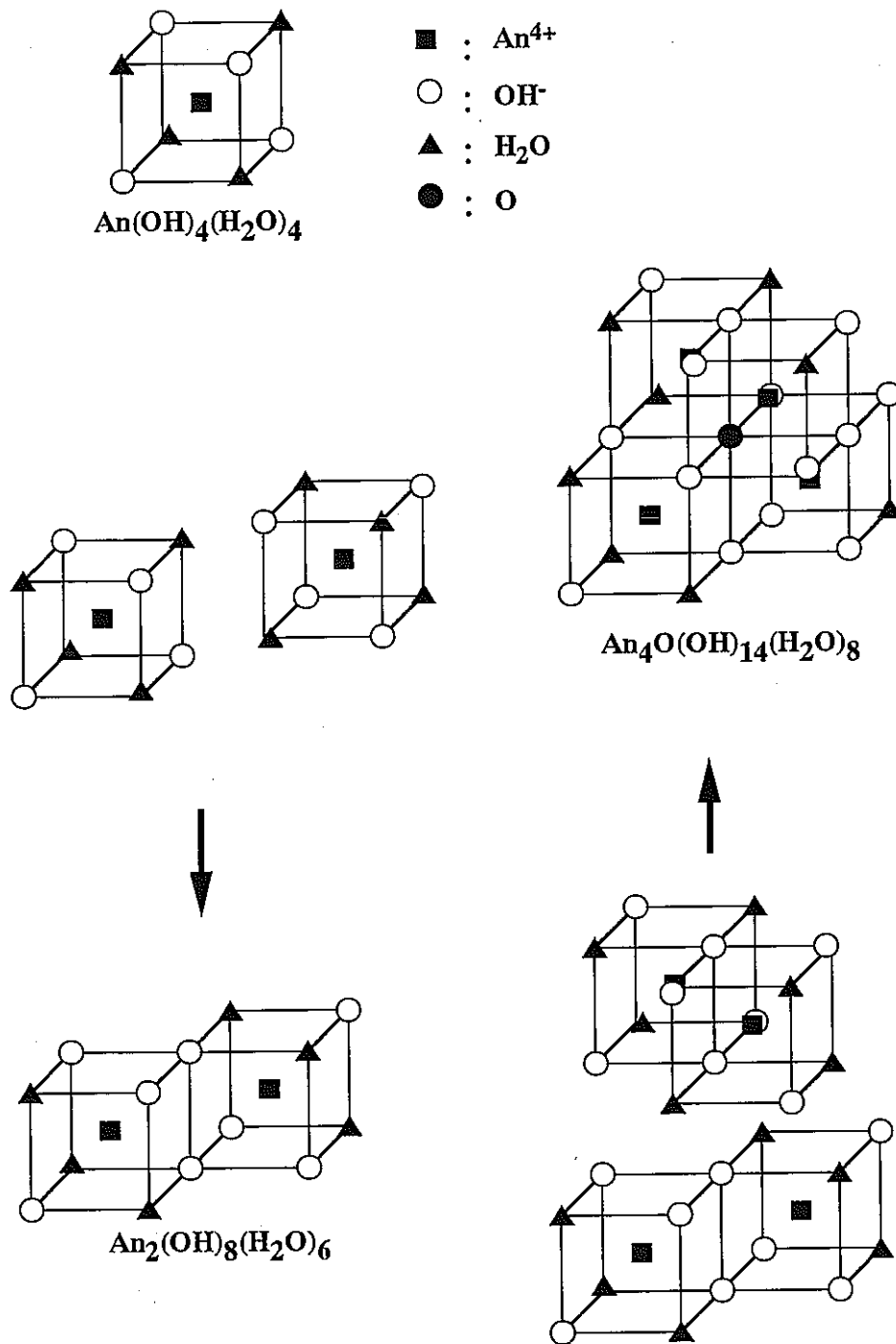


Fig.2-7. Polymer model for Pu(OH)₄.

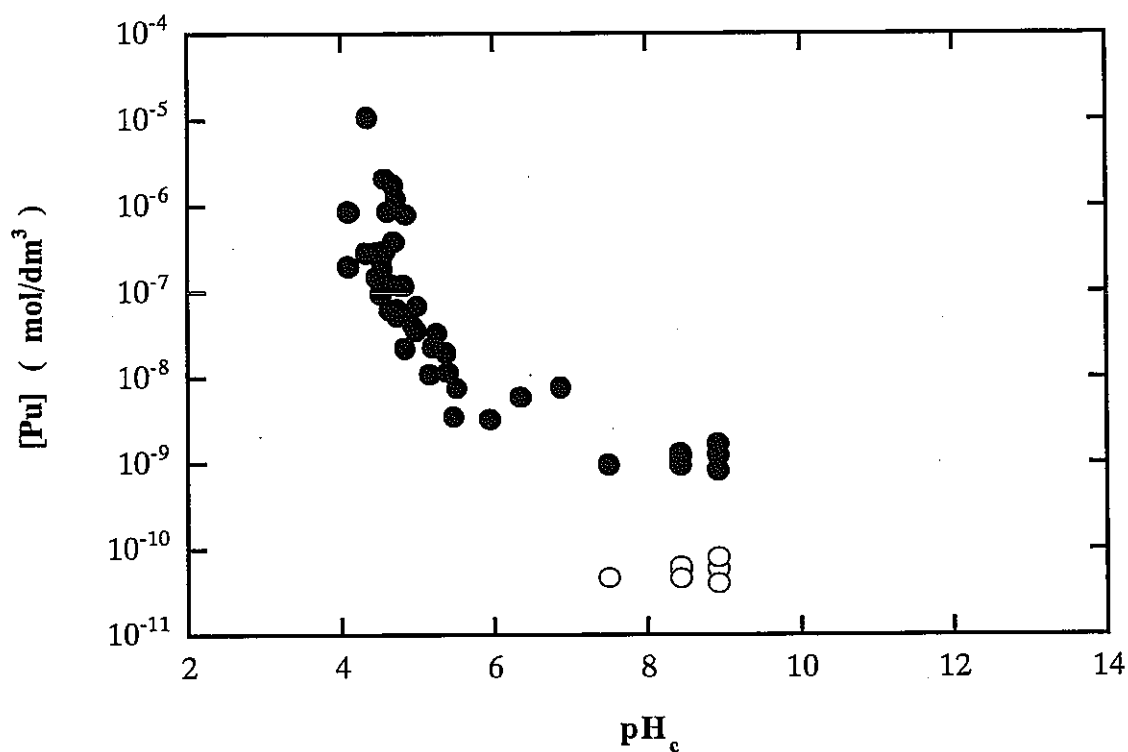


Fig.2-8. Solubility of $\text{PuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Full circles are the measured data and open ones the predicted by polymer model.

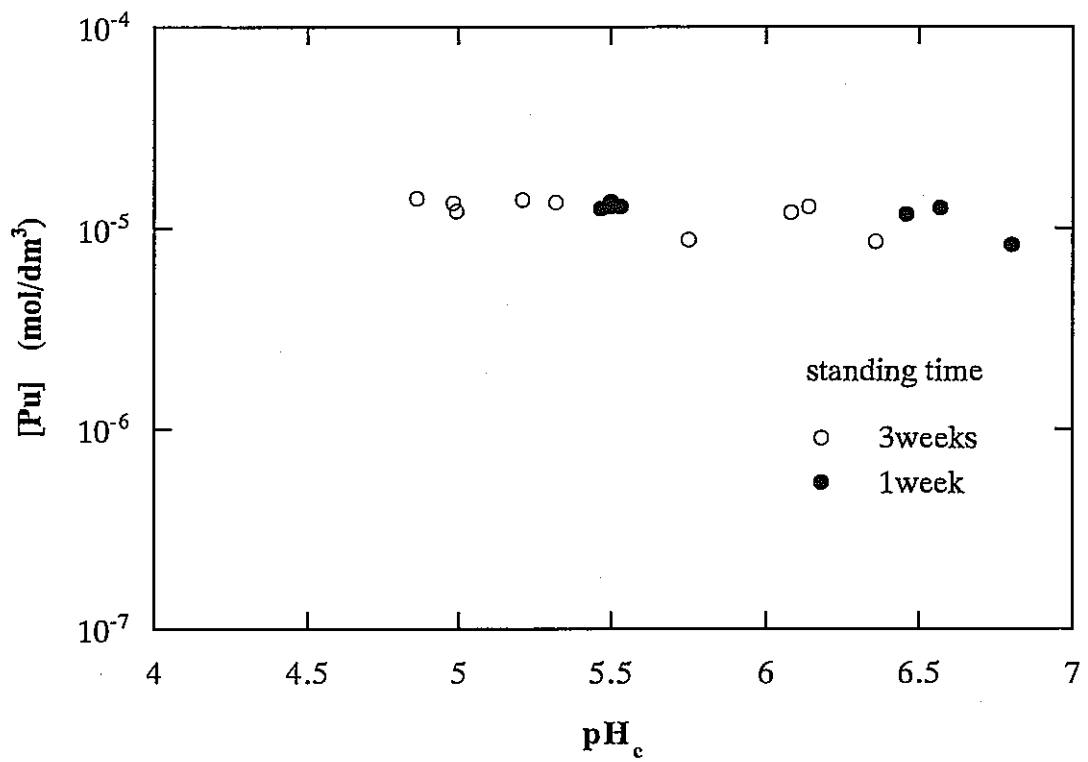


Fig.3-1. Solubility of $\text{PuO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ under oxidizing condition.

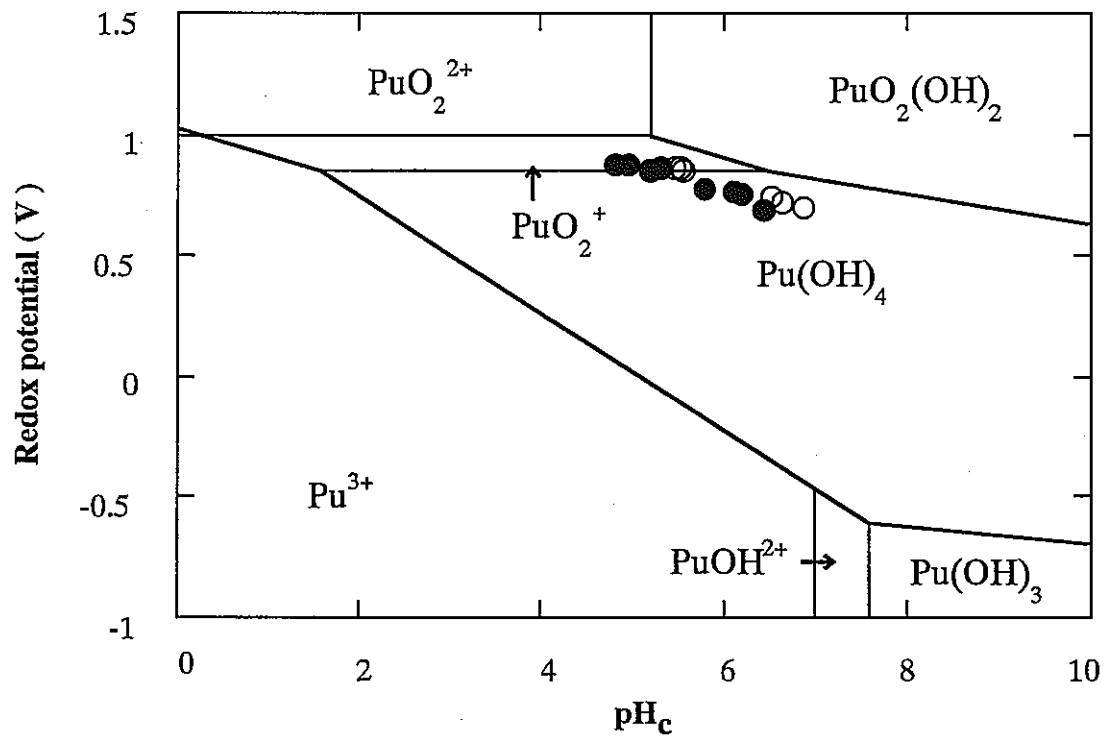


Fig.3-2. Measured redox potentials as function of pH.
 Pourbaix diagram of plutonium solution is of the literature [8].

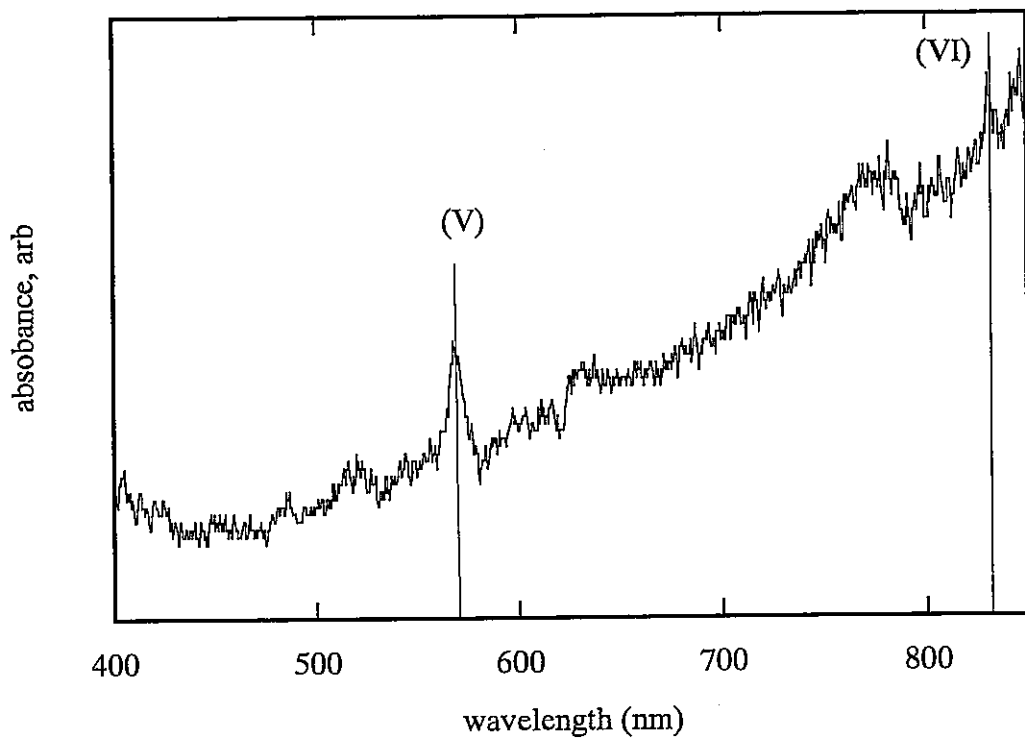


Fig.3-3. Absorption spectrum of Pu species in the solution of at pH = 5.21.

Analysis of Mononuclear Hydrolysis Constants of Actinide Ions by Hard Sphere Model

By H. Moriyama^{1*}, A. Kitamura², K. Fujiwara³ and H. Yamana¹

¹ Research Reactor Institute, Kyoto University, Kumatori-cho, Sennan-gun, Osaka, 590-0494, Japan

² Waste Isolation Research Division, Waste Management and Fuel Cycle Research Center, Tokai Works, Japan Nuclear Cycle Development Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki 319-1194, Japan

³ Department of Nuclear Engineering, Graduate School of Engineering, Kyoto University, Yoshida, Sakyo-ku, Kyoto 606-8501, Japan

(Received August 27, 1999; accepted in revised form September 17, 1999)

*Actinide ions / Hydrolysis reactions /
Hard sphere model / Effective charge / 5f orbital /
Chemical analogy*

Summary

Systematic trends of mononuclear hydrolysis constants of actinide ions were studied with the use of a simple hard sphere model. In the analysis of the literature data of hydrolysis constants, not the formal but the effective charges of actinide ions were considered since some additional interactions were expected for actinide ions as well as ordinary electrostatic ones. Systematic trends in the hydrolysis constants were well explained by the present model. The evaluated effective charges were found to be correlated with the radial distribution of 5f orbitals, and an empirical equation was given for the correlation between the effective charges and radial expectation values. A useful method was given in the present analysis to check the experimental data and to predict the unknown data from a systematic point of view.

1. Introduction

Reliable thermodynamic data are required for the safety assessment of geologic disposal of radioactive wastes, and many efforts have been dedicated to obtaining the chemical thermodynamic data of various elements. In spite of the efforts, however, some of the thermodynamic data of actinide elements are still lacking, and the chemical behavior of these elements is predicted by applying chemical analogy and by taking the thermodynamic data of similar kinds of the elements. It is quite important to establish the basis and conditions for applying the chemical analogy.

The stability of hydrolysis species has been discussed in many literatures in terms of the charge and ionic radius of the central metal ion [1–6]. For example, Davies discussed the first hydrolysis constants of the 1A, 2A and some other elements in terms of the ratio z^2/r , where z is the formal cationic charge and r the ionic radius [1]. Following this, Irving and Williams [2] and Williams [3] suggested the use of the ratio of z/r , the ionic potential, or the above function, z^2/r . Baes and Mesmer [4], on the other hand, consid-

ered the function z/d , where d is the interatomic distance, M-O, rather than the ionic radius. Although there are also some other functions proposed considering the effects of cations upon their anionic neighbours, it may be generalized according to Huheey that any function z^n/r^n can be used in this context with similar results [5].

The unified theory of metal ion complex formation constants which has been proposed by Brown and Sylva is one of the most successful models considering the effects of cations upon their anionic neighbours [6]. The model considers the electronic structure of the metal ion as well as the charge and ionic radius, and is used to describe quantitatively the hydrolytic behavior of most cations in the periodic table. Using this model, one can predict stability constants for a number of aqueous species composed of metal ions and ligands which are important for the safety assessment [7]. However, this model tends to give poorer estimates for higher coordination species, and a simple hard sphere model has been proposed to describe the systematic trends in the hydrolysis behavior of trans-uranium ions in a previous study [8]. The model has successfully been applied to the hydrolysis behavior of higher coordination species.

The present study is an extension of the previous one and deals with the hydrolysis behavior of actinide ions. The systematic trends observed in the hydrolysis behavior of actinide ions are analyzed by the hard sphere model in which not the formal but the effective charges of actinide ions are considered since some additional interactions are expected for actinide ions as well as ordinary electrostatic ones. Systematic trends of the hydrolysis constants are well explained by the present model and the evaluated effective charges are discussed, the additional interactions of 5f orbitals being considered. The obtained results will be important to establish the basis and conditions for applying the chemical analogy.

2. Analytical procedure

Selected hydrolysis constants

Our procedure is first to select the reference values for hydrolysis constants from the literatures, and then to

* Author for correspondence
(E-mail: moriyama@ri.kyoto-u.ac.jp).

Table 1. Selected hydrolysis constants of actinide ions

Valency	Species	Ion interaction coefficient ^a	Number of data	log β_n^0		Reference
				Average of literature data	Calculated value	
An(III)	NpOH ²⁺	0.39	1	7.18	7.18	11
	PuOH ²⁺	0.39	7	8.51 ± 1.66	8.51	12–18
	AmOH ²⁺	0.39	1 ^b	7.60 ± 0.70	7.24	10
	CmOH ²⁺	0.39	7	8.79 ± 1.88	8.57	15, 18–23
	BkOH ²⁺	0.39	1	8.74	8.74	18
	CfOH ²⁺	0.39	2	9.22 ± 0.53	9.22	18, 24
	EsOH ²⁺	0.39	1	9.50	9.50	24
	FmOH ²⁺	0.39	1	10.84	10.84	24
	Am(OH) ₂ ⁺	0.17	1 ^b	13.90 ± 0.60	13.21	10
	Cm(OH) ₂ ⁺	0.17	2	15.76 ± 4.90	15.87	19, 21
	Am(OH) ₃	–	1 ^b	16.30 ± 0.50	16.88	10
An(IV)	ThOH ³⁺	0.48	15	11.27 ± 1.14	12.56	4, 25–34
	PaOH ³⁺	0.48	3	14.83 ± 0.03	15.85	4, 17
	UOH ³⁺	0.48	1 ^b	13.46 ± 0.06	15.03	9
	NpOH ³⁺	0.48	5	13.26 ± 1.00	14.97	4, 35–37
	PuOH ³⁺	0.48	15	13.38 ± 0.51	14.61	4, 38–48
	Th(OH) ₂ ²⁺	0.39	9	22.43 ± 1.74	23.84	4, 17, 25, 28, 30, 33, 34
	Pa(OH) ₂ ²⁺	0.39	3	28.51 ± 0.91	30.40	4, 17
	U(OH) ₂ ²⁺	0.39	1	26.12	28.74	49
	Np(OH) ₂ ²⁺	0.39	2	28.79 ± 1.48	28.61	36, 50
	Pu(OH) ₂ ²⁺	0.39	5	27.46 ± 1.65	27.90	4, 41, 45, 47, 48
	Th(OH) ₃ ⁺	0.17	5	33.41 ± 4.18	32.76	28, 30, 33, 34
	Pa(OH) ₃ ⁺	0.17	1	42.44	42.56	17
	U(OH) ₃ ⁺	0.17	1	43.69	40.06	51
	Pu(OH) ₃ ⁺	0.17	5	38.90 ± 2.03	38.75	4, 41, 45, 47, 48
	Th(OH) ₄	–	7	40.94 ± 4.65	40.40	4, 28, 30, 33, 34, 52
	Pa(OH) ₄	–	2	54.71 ± 2.67	53.42	4, 17
	U(OH) ₄	–	1	53.63	50.06	51
	Np(OH) ₄	–	1	50.09	49.75	34
	Pu(OH) ₄	–	6	48.68 ± 2.78	48.27	4, 41, 45, 47, 48
	U(OH) ₅ ⁻	-0.09	1	54.00	57.67	4
An(V)	PaO ₂ OH	–	1	9.50	9.50	4
	NpO ₂ OH	–	12	4.45 ± 0.97	3.32	4, 50, 53–61
	PuO ₂ OH	–	4	4.31 ± 0.03	4.31	4, 12, 61, 62
	AmO ₂ OH	–	2	1.27 ± 0.42	1.27	63, 64
	NpO ₂ (OH) ₂ ⁻	-0.09	2	4.67 ± 0.30	5.24	53, 54
An(VI)	UO ₂ OH ⁺	-0.06	1 ^b	8.80 ± 0.30	8.74	9
	NpO ₂ OH ⁺	-0.06	2	9.13 ± 0.39	8.51	4, 65
	PuO ₂ OH ⁺	-0.06	8	9.05 ± 0.97	8.47	4, 12, 41, 66–70
	PuO ₂ (OH) ₂	–	6	16.81 ± 2.17	15.51	12, 41, 67–70
	UO ₂ (OH) ₃ ⁻	-0.09	2 ^c	21.97 ± 1.17	20.83	9, 71
	NpO ₂ (OH) ₃ ⁻	-0.09	1	20.00	20.20	72
	PuO ₂ (OH) ₃ ⁻	-0.09	5	18.90 ± 1.90	19.96	12, 41, 67–69
UO ₂ (OH) ₄ ²⁻	-0.13 [71]	2 ^c	23.30 ± 0.40	24.17	9, 71	

^a Values taken or estimated from the NEA Thermochemical Data Base project [9, 10] unless indicated otherwise.

^b Values taken from the NEA Thermochemical Data Base project [9, 10].

^c Average values of the recommended [9] and recently obtained ones [71].

apply the hard sphere model to the analysis of the selected values in order to discuss the systematic trends.

Table 1 shows the selected values for standard state hydrolysis constants, β_n^0 , of actinide ions. Because of increasing needs for the reliable values, a critical and comprehensive review of the available literatures has recently been performed for some of actinide elements in the NEA Thermochemical Data Base project [9, 10]. The recommended values for uranium and americium are used in the present study.

As for the other elements, however, there is no critical review and then the average values of the available literature data [11–72] are temporarily taken as the reference values. Although the literature data are often scattering possibly because of different confidence levels, the average values are expected to reflect the trends of the real ones. Then the available literature values are averaged without any intentional selections.

Ionic strength corrections have been made to estimate the standard state values from the reported ones by taking the specific ion interaction theory (SIT) fol-

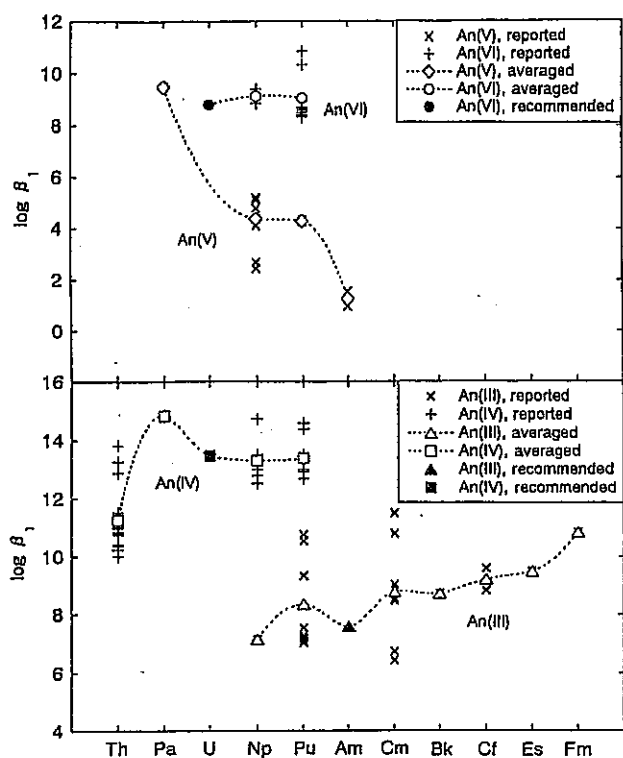


Fig. 1. Atomic number dependence of the first hydrolysis constants of actinide ions. Open marks are the averaged literature values, and full marks the values selected in the NEA TDB project [9, 10]. Curves are only for the aid of the eyes.

lowing the NEA Thermochemical Data Base project. Ion interaction coefficients are taken or estimated from the project [9, 10] as shown in Table 1. Based on the similarities of the formal charges of the species, the value of 0.48 for UOH^{3+} is taken for AnOH^{3+} , 0.39 for AmOH^{2+} is for AnOH^{2+} and $\text{An}(\text{OH})_2^{2+}$, and 0.17 for $\text{Am}(\text{OH})_2^+$ is for $\text{An}(\text{OH})_2^+$ and $\text{An}(\text{OH})_3^+$, and -0.06 for UO_2OH^+ is for AnO_2OH^+ . Similarly, the value of -0.09 for $\text{UO}_2(\text{OH})_3^-$ is taken for $\text{AnO}_2(\text{OH})_3^-$, $\text{AnO}_2(\text{OH})_2^-$ and $\text{An}(\text{OH})_5^-$.

In Fig. 1, the selected values for the first hydrolysis constants of actinide ions are plotted as a function of the atomic number. In spite of some scatters, it can be found that the first hydrolysis constants of An^{3+} ions increase with increasing atomic number. This trend can be explained by considering the effects of the actinide contraction [73]; the ionic radii of actinide ions decrease with increasing atomic number due to decreased shielding by 5f-electrons, and the electrostatic interactions for hydrolysis increase. For the other ions, however, such trends are hardly observed, but rather opposite trends are observed for An^{4+} excepting Th^{4+} and especially for AnO_2^+ in Fig. 1. In the case of AnO_2^{2+} , no definite trend is found in Fig. 1, but the opposite trend to the actinide contraction has already been pointed out in the literature [73].

Hard sphere model

From the above facts, it may be considered that actinide ions have not only the electrostatic interactions

but also some additional non-electrostatic interactions. In order to evaluate a contribution of the non-electrostatic interaction, a simple hard sphere model [8] is used in the present study. Not the formal but the effective charges of central actinide ions are introduced and the values of the effective charges are evaluated by applying the model to the analysis of hydrolysis constants of actinide ions.

In the model, an octahedral structure is assumed for all the hydrolysis species of actinide ions, and a central actinide ion, its ligands of water molecules and hydroxide ions are all treated as hard spheres, including oxide ions of the oxo-complex, i.e. AnO_2^+ and AnO_2^{2+} . The assumption is only for simplicity and, in principle, some other structures may also be considered. In the case of the hydrolysis species, however, the coordination number higher than 6 for OH^- has not been reported so far, although the coordination number of 8 and 9 is found for H_2O . By considering this fact for OH^- , the hypothetical octahedral structure is taken in the present study.

In the case of An^{3+} and An^{4+} , six corners are occupied by water molecules and/or hydroxide ions to form the hydrolysis species. As for AnO_2^+ and AnO_2^{2+} , on the other hand, only four corners are available for hydrolysis because of their structures. By considering the Coulomb interactions between the hard spheres, the electrostatic potential energy E of each species is given as

$$E = \sum_{i \neq j} (Z_i Z_j / \epsilon r_{ij}), \quad (1)$$

where Z_i and Z_j are the electric charges of hard spheres i and j , respectively, ϵ the dielectric constant, and r_{ij} the distance between hard spheres i and j . As a substitute for the dipole moment, water molecules are assumed to have an effective charge.

Since water molecules are substituted by hydroxide ions in hydrolysis reactions, the standard state hydrolysis constant β_n^0 of each hydrolysis species is related with the potential energy difference ΔE between the hydrolysis species and non-complexed actinide ion as expressed by

$$\beta_n^0 = \exp(-\Delta E/RT), \quad (2)$$

where R and T denote the gas constant and absolute temperature, respectively.

3. Results

A least-squares fitting analysis of the selected and reference β_n^0 values in Table 1 was carried out by using equation (2). In the analysis, the effective charges of the central actinide ions were evaluated other than Th^{4+} of which the charge was assumed to be +4 without any contribution of non-electrostatic interactions. The ionic radii of actinide ions were taken from the literature values [73] for the coordination number 6 as

Table 2. Ionic radii of actinide ions for coordination number 6 (r_c) [73] and 5f orbital radial expectation values ($\langle r \rangle$) [77] (10^{-10} m)

Valency	$\langle r \rangle / r_c$			
	III	IV	V	VI
Ac	-/1.12			
Th	-/-	-/0.93		
Pa	-/1.05	1.36/0.91	-/0.78	
U	1.38/1.03	1.30/0.89	1.24/0.76	(1.19) ^a /0.73
Np	1.31/1.01	1.25/0.87	1.20/0.75	1.15/0.72
Pu	1.26/1.00	1.20/0.86	1.15/0.74	1.12/0.71
Am	1.21/0.98	1.16/0.85	1.12/(0.73) ^a	1.08/-
Cm	1.17/0.97	-/0.84		
Bk	1.12/0.96	1.09/0.83		
Cf	1.09/0.95			
Es	1.06/0.93			
Fm	1.03/0.92			

^a Estimated by extrapolation.

Table 3. Effective charges of actinide ions obtained from the analysis by using the hard sphere model^{*}

Valency	III	IV	V	VI
Th		(4)		
Pa		4.52 ± 0.17	3.38 ± 0.35	
U		4.37 ± 0.15		3.23 ± 0.20
Np	3.13 ± 0.41	4.34 ± 0.14	2.40 ± 0.46	3.19 ± 0.23
Pu	3.36 ± 0.37	4.27 ± 0.12	2.55 ± 0.50	3.18 ± 0.24
Am	3.13 ± 0.25		2.08 ± 0.61	
Cm	3.35 ± 0.24			
Bk	3.37 ± 0.37			
Cf	3.45 ± 0.36			
Es	3.49 ± 0.35			
Fm	3.70 ± 0.32			

^{*} The dielectric constant and effective electric charge of water molecules were obtained to be 7.60 ± 5.17 and -0.57 ± 0.18 , respectively.

shown in Table 2 and, for the lack of data, the ionic radius of 1.4×10^{-10} m for O^{2-} [74, 75] was taken for H_2O and OH^- . The electric charge of OH^- was assumed to be -1 , that of O^{2-} was obtained from the formal charge of AnO_2^+ or AnO_2^{2+} and the effective charge of each actinide ion, and that of H_2O was treated as one of free parameters as well as the dielectric constant ϵ . The obtained results for the effective charges of the central actinide ions are summarized in Table 3, and the β_n^0 values obtained in the analysis are compared with the selected reference values in Table 1.

Typical fitting results for An^{3+} , An^{4+} , AnO_2^+ and AnO_2^{2+} are shown in Fig. 2. As already found in the previous study [8], the systematic behavior of the β_n^0 values is well described by the hard sphere model. The β_n^0 values increase with increasing coordination number, but the rate of increase is not simply proportional to the coordination number due to the increasing repulsive interactions between the negatively charged li-

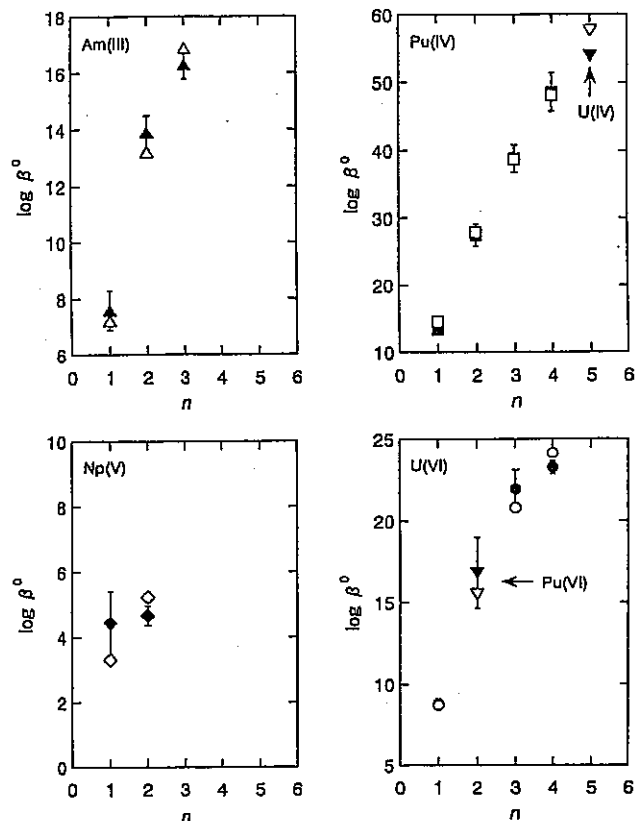


Fig. 2. Step-wise hydrolysis constants of some actinide ions. Full marks are the selected values and open marks the calculated ones.

gand ions. The reasonable values have been obtained for the other free parameters; the obtained value of -0.57 ± 0.18 for the effective charges of H_2O is less than that of OH^- and 7.60 ± 5.17 for the dielectric constant is close to that for electrical saturation.

4. Discussion

Effective charges of actinide ions

As shown in Table 3, the obtained effective charges of An^{3+} , An^{4+} , AnO_2^+ and AnO_2^{2+} are found to be larger than the formal charges of $+3$, $+4$, $+1$ and $+2$, respectively. This result suggests that these actinide ions have not only the electrostatic interactions but also additional non-electrostatic interactions. By considering possible contributions of 5f orbitals to the additional interactions, an analysis has been performed in the present study.

It is widely recognized that actinides represent a unique part in a periodic table of the elements and that the 5f electrons are not so localized and are likely to contribute to chemical bonding. Extensive efforts have been devoted to explain the bulk properties of actinides by considering the electronic structures [76]. For example, ab initio calculations of the electronic structures have been performed to understand bonding in metals and some compounds. However, it is still difficult to predict such properties as the stabilities of the

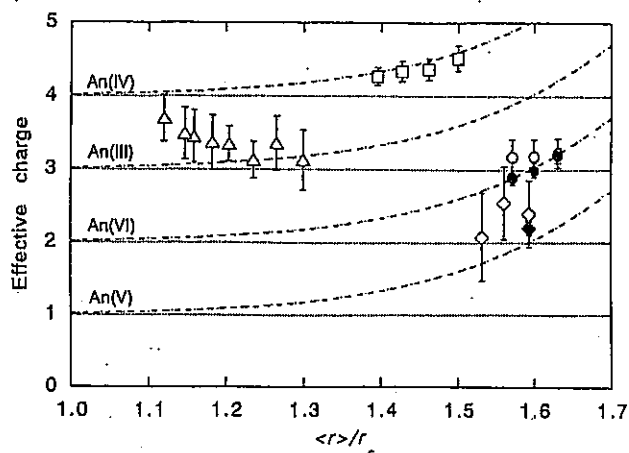


Fig. 3. Effective charges of actinide ions versus the $\langle r \rangle / r_c$ value. Open marks are of the present analysis and full marks of the literature [78].

solution species mainly because of the lack of structural information. In order to discuss the observed trends for the contributions of 5f orbitals, an empirical analysis has been performed.

It may be considered that the radial distribution of 5f orbitals is one of the most important factors for the contributions of non-electrostatic interactions and, as a measure of the contributions, the ratios of the 5f orbital radial expectation values [77], $\langle r \rangle$, to the ionic crystal radii [73], r_c , have been used. As shown in Table 2, the $\langle r \rangle$ values are usually larger than the r_c values, and the larger $\langle r \rangle / r_c$ values are expected to result in the larger contribution of 5f orbitals to the additional interactions. With increasing atomic number, in general, the $\langle r \rangle / r_c$ values decrease with atomic number and the contribution of 5f orbitals will decrease.

Fig. 3 shows the effective electric charges as a function of the $\langle r \rangle / r_c$ value. The literature values of the effective charges which have been given by Choppin and Rao for AnO_2^+ and AnO_2^{2+} [78] are also shown in this Figure, and are found to agree with the present values within the uncertainties. The effective charges for An^{4+} , AnO_2^+ and AnO_2^{2+} increase with increasing $\langle r \rangle / r_c$ values, suggesting that the contribution of non-electrostatic interactions is much important for An^{4+} , AnO_2^+ and AnO_2^{2+} . On the other hand, no clear dependence is expected for An^{3+} because of the smaller $\langle r \rangle / r_c$ values, but rather opposite dependence may be found in Fig. 3. Although this may indicate some uniqueness of An^{3+} , further confirmation will be suggested for An^{3+} and especially for Bk^{3+} , Cf^{3+} , Es^{3+} and Fm^{3+} of which the experimental measurements are very limited.

It is interesting to compare the contributions of non-electrostatic interactions among An^{3+} , An^{4+} , AnO_2^+ and AnO_2^{2+} . In Fig. 4, the additional charges which are the differences between the effective and formal charges are plotted as a function of the $\langle r \rangle / r_c$ value. The dependencies of the additional charges on the $\langle r \rangle / r_c$ value are found to be almost the same irre-

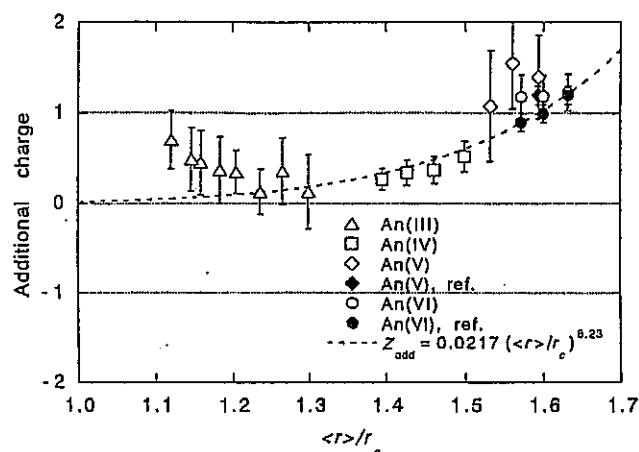


Fig. 4. Correlation of additional charges of actinide ions with the $\langle r \rangle / r_c$ value. Open marks are of the present analysis and full marks of the literature [78].

spective of valence states, and the additional charges, Z_{add} , are expressed by the following empirical equation:

$$Z_{\text{add}} = 0.0217 (\langle r \rangle / r_c)^{0.23} \quad (3)$$

This empirical equation is only temporal, and may be improved by further studies not only experimental but also theoretical. At the present stage, however, it will be useful for checking the experimental data and for predicting the unknown data from the systematic point of view.

Indications for application of chemical analogy

Although extensive studies have been performed up to date, some of the thermodynamic data of actinide elements are still lacking, and the chemical behavior of these elements is often predicted by applying the concept of chemical analogy for the safety assessment of geologic disposal of radioactive wastes. It is important, however, to consider the basis and conditions for this concept. Some indications are obtained from the present study.

For usual electrostatic interactions, it is enough to consider the difference of the ionic radii, i.e., the difference of the Coulomb interactions. In addition to these interactions, however, non-electrostatic interactions which are possibly due to the formation of hybrid orbitals are also considered to contribute to the stability of the hydrolysis species of actinide ions in solution. For predicting the hydrolysis constants of actinide ions by applying chemical analogy, it should be remembered that the true values would be larger than those predicted only by taking into account the usual electrostatic interactions. However, this does not necessarily mean the higher solubility values since the non-electrostatic interactions are expected not only for the solution species but also for the solid phase species. It is thus quite important to study the contribution

of the non-electrostatic interactions to the stability of the solid phase species.

Rai *et al.* [79] have reported that the solubility product values of $\text{AnO}_2(\text{c})$ and $\text{AnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ which are representative of the stability of these solid phases are dependent on the inverse of the ionic radii of actinide ions. This means that the stability of the solid phase species is well described only by considering usual electrostatic interactions and that the non-electrostatic interactions are not so important in this case. In the analysis of Rai *et al.*, the ionic radii for 8-coordination have been used, which are obtained from the lattice parameters of the crystalline dioxides and are rather larger than those for 6-coordination used in the present study. Referring to Figs. 3 and 4, it can be expected that because of the smaller $\langle r \rangle / r_c$ value the non-electrostatic interactions will be much smaller for the species of 8-coordination than for 6-coordination. The stability of the solid phase species is explained by considering the actinide contraction contrary to the case of the solution species.

The trends of the solubility values of actinide ions may be predicted for the safety assessment of geologic disposal of radioactive wastes. In the case of $\text{AnO}_2(\text{c})$ and $\text{AnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, for example, the stability of the solid phase species exhibits a trend of the actinide contraction while the opposite trends are expected for the solution species other than Th^{4+} as shown in Figs. 3 and 4. Thus a trend in which the solubility values decrease with increasing atomic number will be expected in this case. Since the contribution of non-electrostatic interactions is expected to be dependent not only on the $\langle r \rangle / r_c$ value but also on the coordination structure of actinide species, further studies may be suggested for different types of structures.

4. Conclusions

The hydrolysis constants of actinide ions were well explained by a simple hard sphere model in which the effective charges of the central actinide ions were introduced. The obtained effective charges of the central actinide ions were larger than the formal charges, and not only the electrostatic interactions but also some additional non-electrostatic interactions were found to contribute to the stability of the hydrolysis species of actinide ions. By taking the ratio of the 5f orbital radial expectation values to the ionic crystal radii as a measure of such contributions, an empirical equation was given for the additional charges of the central actinide ions.

The present treatment of the non-electrostatic interactions is only empirical, and it may suggest to study the formation of hybrid orbitals from a theoretical point of view and to derive the equations for the contribution of the non-electrostatic interactions.

References

- Davies, C. W.: Electrolytic Dissociation of Metal Hydroxides. *J. Chem. Soc.* 1256 (1951).
- Irving, H., Williams, R. J. P.: Stability Of Transition-Metal Complexes. *J. Chem. Soc.* 3192 (1953).
- Williams, R. J. P.: Stability of the Complexes of the Group IIA Metal Ions. *J. Chem. Soc.* 3770 (1952).
- Baes, C. F. Jr., Mesmer, R. E.: *The Hydrolysis of Cations*, John Wiley and Sons, New York, (1976).
- Huheey, J. E.: *Inorganic Chemistry*, 2nd ed., Harper and Row, New York, (1976).
- Brown, P. L., Sylva, R. N.: Unified Theory of Metal-Ion-Complex Formation Constants. *J. Chem. Res.*, (S)4-5, (M)0110, (1987).
- Brown, P. L., Wanner, H.: Predicted Formation Constants Using the Unified Theory of Metal Ion Complexation, OECD-NEA, Paris, (1987).
- Moriyama, H., Pratopo, M. I., Higashi, K.: Systematics of Hydrolysis and Carbonate Complexation Constants of Ions of Transuranium Elements. *Radiochim. Acta* 66/67, 73 (1994).
- Grenthe, I., Fuger, J., Konings, R. J. M., Lemire, R. J., Muller, A. B., Nguyen-Trung, C., Wanner, H.: *The Chemical Thermodynamics of Uranium*, North-Holland, Amsterdam, (1992).
- Silva, R. J., Bidoglio, G., Rand, M. H., Robouch, P. B., Wanner, H., Puigdomenech, I.: *The Chemical Thermodynamics of Americium*, North-Holland, Amsterdam, (1995).
- Mefod'eva, M., Krot, N. N., Afanaseva, T. V., Gel'man, A. D.: Hydrolysis of Neptunium(III). *Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.* 23, 2285 (1974).
- Kraus, K. A., Dam, J. R.: Hydrolytic Behavior of Plutonium(III), Acid-Base Titrations of Plutonium(III). *Natl. Nuclear Energy Ser., Div. IV, 14B, Transuranium Elements, Pt. I*, p. 466 (1949).
- Allard, B., Kipatsi, H., Liljenzin, J. O.: Expected Species of Uranium, Neptunium and Plutonium in Neutral Aqueous Solutions. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 42, 1015 (1980).
- Nair, G. M., Chandler, K., Joshi, J. K.: Hydrolysis Constants of Plutonium(III) and Americium(III). *Radiochim. Acta* 30, 37 (1982).
- Hubert, S., Hussonnois, M., Brellard, L., Guillaumont, R.: Fonctions Thermodynamiques de Complexation des Ions $\text{Pu}_{(\text{aq})}^{3+}$ et $\text{Am}_{(\text{aq})}^{3+}$. in: *Transplutonium Elements 1975*, W. Müller and R. Lindner eds., North-Holland, Amsterdam, (1976).
- Hubert, S., Hussonnois, M., Guillaumont, R.: Comportement du Plutonium Trivalent Lors de Son Extraction par la Thenoyltrifluoroacetone. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 37, 1255 (1975).
- Smith, R. M., Martell, A. E.: *Critical Stability Constants*, Plenum Press, New York, (1976).
- Desire, B., Hussonnois, M., Guillaumont, R.: Determination of the First Hydrolysis Constant of Americium, Curium, Berkelium and Californium. *C.R. Hebd. Seances Acad. Sci. Ser. C269*, 448 (1969).
- Shalins, A. B., Stepanov, A. V.: Investigation of Complex Formation of the Trivalent Actinide and Lanthanide Elements by the Method of Electromigration XVII. Hydrolysis. *Sov. Radiochem.* 14, 290 (1972).
- Edelstein, N., Bucher, J., Silva, R., Nitsche, H.: Thermodynamic Properties of Chemical Species in Nuclear Waste. *ONWI-399/LBL-14996* (1983).
- Fanghänel, Th., Kim, J. I., Paviet, P., Klenze, R., Hauser, W.: Thermodynamics of Radioactive Trace Elements in Concentrated Electrolyte Solutions: Hydrolysis of Cm^{3+} in NaCl-Solutions. *Radiochim. Acta* 66/67, 81 (1994).
- Guillaumont, R., Ferreira de Miranda, C., Galin, M.: Determination of the First Hydrolysis Constant of Curium. *C.R. Acad. Sci. Ser. C268*, 140 (1969).
- Marin, B., Kikindai, T., Gourisse, D.: CEA332-1044 (1968).
- Hussonnois, M., Hubert, S., Brillard, L., Guillaumont, R.: Determination of the First Hydrolysis Constant of Einsteinium. *Radiochem. Radioanal. Lett.* 15, 47 (1973).
- Kraus, K. A., Holmberg, R. W.: Hydrolytic Behavior of Metal Ions. II. Hydrolysis of Thorium(IV). *J. Phys. Chem.* 58, 325 (1954).

26. Hietanen, S., Sillén, L. G.: Studies on the Hydrolysis of Metal Ions. 60. Hydrolysis of the Th(IV) Ion in 3 m (Na)Cl Medium. *Acta Chem. Scand.* **22**, 265 (1968).
27. Baes, C. F. Jr., Meyer, N. J., Roberts, C. E.: The Hydrolysis of Thorium(IV) at 0 and 95°. *Inorg. Chem.* **4**, 518 (1965).
28. Beran, M.: Mononukleare Hydrolysenkomplexe des Thoriums. *Collect. Czech. Chem. Commun.* **32**, 1368 (1967).
29. Pan, K., Hseu, T. M.: A Physico-Chemical Study on the Hydrolysis of Thorium Nitrate. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **28**, 162 (1955).
30. Nabivanets, B. I., Kudritskaya, L. N.: Hydroxycomplexes of Thorium(IV). *Ukr. Khim. Zh.* **30**, 891 (1964).
31. Ushevenko, L. N., Skorik, N. A.: Stability of Acetate Complexes of Scandium and Thorium in Water and Aqueous Ethanol Mixtures. *Sov. Radiochem.* **13**, 665 (1971).
32. Kiciak, S., Stefanowicz, T.: The Formations Constants of Thorium Hydroxycomplexes Determined by the Method of Potentiometric Titration. *Rocz. Chem.* **45**, 1801 (1971).
33. Moon, H.: *Bull. Korean Chem. Soc.* **10**, 270 (1989).
34. Engkvist, I., Albinsson, Y.: Hydrolysis Studies of Thorium Using Solvent Extraction Technique. *Radiochim. Acta* **58/59**, 109 (1992).
35. Sullivan, J. C., Hindman, J. C.: The Hydrolysis of Neptunium(IV). *J. Phys. Chem.* **63**, 1332 (1959).
36. Duplessis, J., Guillaumont, R.: Hydrolyse du Neptunium Tetravalent. *Radiochem. Radioanal. Lett.* **31**, 293 (1977).
37. Fedoseev, A. M., Peretrakhin, V. F., Orlov, M. M., Krot, N. N.: Spectrophotometric Study of the Hydrolysis of Tetravalent Neptunium in Aqueous Organic Solutions. *Sov. Radiochem.* **20**, 686 (1978).
38. Kraus, K. A., Nelson, F.: Hydrolytic Behavior of Metal Ions. I. The Acid Constants of Uranium(IV) and Plutonium(IV). *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 3901 (1950).
39. Rabideau, S. W., Kline, R. J.: A Spectrophotometric Study of the Hydrolysis of Plutonium(IV). *J. Phys. Chem.* **64**, 680 (1960).
40. Rabideau, S. W., Lemons, J. F.: The Potential of the Pu(III)-Pu(IV) Couple and the Equilibrium Constants for Some Complex Ions of Pu(IV). *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 2895 (1951).
41. Lierse, Ch.: Ph. D. Thesis, Techn. Univ. München, (1985).
42. Rabideau, S. W.: The Hydrolysis of Plutonium(IV). *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 3675 (1957).
43. Cleveland, J. M.: Sulfamate Complexes of Plutonium(IV). *Inorg. Chem.* **7**, 874(1968).
44. Hindman, J. C.: Ionic Species of Plutonium Present in Aqueous Solution of Different Acids, in: *The Transuranium Elements*, Seaborg, G. T., Katz, J. J., Manning, W. M. eds., McGraw-Hill, New York, p. 370 (1949).
45. Metivier, H., Guillaumont, R.: Hydrolysis and Complexing of Tetravalent Plutonium. *J. Inorg. Nucl. Chem., Suppl.* p. 179 (1976).
46. Kraus, K. A., Nelson, F., Johnson, G. I.: Chemistry of Aqueous Uranium(V). *J. Am. Chem. Soc.* **71**, 2510 (1949).
47. Metivier, H., Guillaumont, R.: Hydrolysis of Tetravalent Plutonium. *Radiochem. Radioanal. Lett.* **1**, 209 (1969).
48. Pazukhin, É. M., Kudryatsev, E. G.: Stability Constants of Hydrolyzed Forms of Pu(IV) and Solubility Product of its Hydroxide. *Sov. Radiochem.* **32**, 318 (1990).
49. Davydov, Yu. P., Efremkov, V. M.: Investigation of the Hydrolytic Properties of Tetravalent Uranium. II. Conditions of Formation of Mononuclear and Polynuclear Hydroxo Complexes of U(VI) in Solution. *Sov. Radiochem.* **17**, 160 (1975).
50. Schmidt, K. H., Gordon, S., Thompson, R. C., Sullivan, J. C.: A Pulse Radiolysis Study of the Reduction of Neptunium(V) by the Hydrated Electron. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **42**, 611 (1980).
51. Bruno, J., Casas, I., Lagerman, B., Muñoz, M.: The Determination of the Solubility of Amorphous $\text{UO}_2(\text{s})$ and the Mononuclear Hydrolysis Constants of Uranium(IV) at 25°C. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **84**, 153 (1987).
52. Ryan, J. L., Rai, D.: Thorium(IV) Hydrous Oxide Solubility. *Inorg. Chem.* **26**, 4140 (1987).
53. Lierse, Ch., Treiber, W., Kim, J. I.: Hydrolysis Reactions of Neptunium(V). *Radiochim. Acta* **38**, 27 (1985).
54. Fanghänel, Th., Neck, V., Kim, J. I.: Thermodynamic of Neptunium(V) in Concentrated Salt Solutions: II. Ion Interaction (Pitzer) Parameters for Np(V) Hydrolysis Species and Carbonate Complexes. *Radiochim. Acta* **69**, 169 (1995).
55. Moskvina, A. I.: Hydrolytic Behavior of Neptunium (IV, V, VI). *Sov. Radiochem.* **13**, 700 (1971).
56. Maya, L.: Hydrolysis and Carbonate Complexation of Dioxoneptunium(V) in 1.0 M NaClO_4 at 25°C. *Inorg. Chem.* **22**, 2093 (1983).
57. Kraus, K. A., Nelson, F.: The Hydrolytic Behavior of Uranium and the Transuranic Elements. I. The +5 And +6 Oxidation States. *AECD-1864* (1948).
58. Sevost'yanova, E. P., Khalaturin, G. V.: Hydrolytic Behavior of Neptunium(V). *Sov. Radiochem.* **18**, 738 (1976).
59. Kraus, K. A.: Hydrolytic Behavior of the Heavy Elements. *Proc. Int. Conf. Peaceful Uses At. Energy* **7**, 245 (1956).
60. Bidoglio, G., Tanet, G., Chatt, A.: Studies on Neptunium(V) Carbonate Complexes under Geologic Repository Conditions. *Radiochim. Acta* **38**, 21 (1985).
61. Phillips, S. L., Silvester, L. F.: Database for nuclear-waste disposal for temperatures up to 300°C. *LBL-14722* (1982).
62. Bennett, D. A., Hoffman, D., Nitsche, H., Russo, R. E., Torres, R. A., Baisden, P. A., Andrews, J. E., Palmer, C. E. A., Silva, R. J.: Hydrolysis and Carbonate Complexation of Dioxoplutonium(V). *Radiochim. Acta* **56**, 15 (1992).
63. Magirus, S., Carnall, W. T., Kim, J. I.: Radiolytic Oxidation of Am(III) to Am(V) NaCl Solutions. *Radiochim. Acta*, **38**, 29 (1985).
64. Stadler, S.: Ph. D. Thesis, Techn. Univ. München, (1987).
65. Cassol, A., Magon, L., Tomat, G., Portanova, R.: Soluble Intermediates in the Hydrolysis of Neptunium(VI) and Comparison with Other Actinides(VI). *Inorg. Chem.* **11**, 515 (1972).
66. Cassol, A., Magor, L., Portanova, R., Tondello, E.: Hydrolysis of Plutonium(VI): Acidity Measurements in Perchlorate Solutions. *Radiochim. Acta* **17**, 28 (1972).
67. Pashalidis, I., Kim, J. I., Ashida, T., Grenthe, I.: Spectroscopic Study of the Hydrolysis of PuO_2^{2+} in Aqueous Solution. *Radiochim. Acta* **68**, 99 (1995).
68. Kim, J. I., Bernkopf, M., Lierse, Ch., Koppold, F.: Hydrolysis Reactions of Am(III) and Pu(VI) Ions in Near Neutral Solutions, in: *Geochemical Behavior of Disposed Radioactive Waste* (Barney, S., Navratil, J. D., Schultz, W. W. eds.), ACS Sym. Ser. 246, Am. Chem. Soc., Washington D.C., p. 115 (1984).
69. Musante, Y., Porthault, M.: Contribution a l'Etude des Formes Hydroxylees de l'ion Plutonyle. *Radiochem. Radioanal. Lett.* **15**, 299 (1973).
70. Krevinskaya, M. E., Nikol'skii, V. D., Pozharskii, B. G., Zastenker, E. E.: Properties of Plutonyl Nitrate Acid Solutions. (I) Hydrolysis of Plutonyl Nitrate. *Radiokhimiya* **1**, 548 (1959).
71. Yamamura, T., Kitamura, A., Fukui, A., Nishikawa, S., Yamamoto, T., Moriyama, H.: Solubility of U(VI) in Highly Basic Solutions. *Radiochim. Acta* **83**, 139(1998).
72. Moriyama, H., Pratopo, M. I., Higashi, K.: Hydrolysis and Carbonate Complexation of Np(VI) in High pH Solutions. *Radiochim. Acta* **69**, 49 (1995).
73. Katz, J. J., Seaborg, G. T., Morss, L. R.: *The Chemistry of the Actinide Elements*, 2nd Ed., Chapman and Hall, London, (1986).
74. Shannon, R. D.: Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. *Acta Crystallogr.* **A32**, 751(1976).
75. Janz, G. J.: *Molten Salt Handbook*, Academic Press, New York, (1967).

76. Brooks, M. S. S., Johansson, B., Skriver, H. L.: Electronic Structure and Bulk Ground State Properties of the Actinides, in: *Handbook on the Physics and Chemistry of the Actinides*, A. J. Freeman and G. H. Lander eds., North-Holland, Amsterdam, (1984), Vol. 1, p. 153.
77. Desclaux, J. P., Freeman, A. J.: Atomic Properties of the Actinides, in: *Handbook on the Physics and Chemistry of the Actinides*, A. J. Freeman and G. H. Lander eds., North-Holland, Amsterdam, (1984), Vol. 1, p. 1.
78. Choppin, G. R., Rao, L. F.: Complexation of Pentavalent and Hexavalent Actinides by Fluoride. *Radiochim. Acta* **37**, 143 (1984).
79. Rai, D., Swanson, J. L., Ryan, J. L.: Solubility of $\text{NpO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O(am)}$ in the Presence of Cu(I)/Cu(II) Redox Buffer. *Radiochim. Acta* **42**, 35 (1987).