

# 超ウラン元素の加水分解及び錯生成 に関する研究 III

(核燃料サイクル開発機構 業務委託報告書)

2004年2月

京都大学

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 番地 49

核燃料サイクル開発機構

技術展開部 技術協力課

電話: 029-282-1122 (代表)

ファックス: 029-282-7980

電子メール: [jserv@inc.go.jp](mailto:jserv@inc.go.jp)

Inquiries 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)  
2004

超ウラン元素の加水分解及び錯生成に関する研究 III  
(核燃料サイクル開発機構 業務委託報告書)

森山裕丈\*

要 旨

高レベル放射性廃棄物地層処分の安全性評価に資するため、アルカリ性の領域における U(IV) の溶解度測定を行うとともに、熱力学データを調査した。その結果、U(IV) の溶解度測定においては、アルカリ性の領域で U(IV) の溶解度が上昇することを観測するとともに、測定された溶解度曲線を行い、高次の加水分解定数  $\beta_5^\circ$ 、 $\beta_6^\circ$  を求めた。また、熱力学データの調査においては、溶解度積、加水分解定数及び種々の配位子に対する錯生成定数についての報告値の比較検討を行い、特に 4 価のアクチノイドイオンの  $\beta_4^\circ$  値の誤差が大きいことなどを確認した。この誤差の原因については、8 配位に拡張した剛体球モデルを用いて  $\beta_4^\circ$  の値を推定し、中性付近におけるコロイド生成の影響によるものであることを確認した。

---

本報告書は、京都大学が核燃料サイクル開発機構との委託研究契約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

Study on Hydrolysis and Complexation Reactions of Transuranium Elements III  
(Document Prepared by Other Organization, Based on the Trust Contract)

Hirotake Moriyama\*

Abstract

In support of the safety assessment of geologic disposal of high level radioactive wastes, solubility measurement of U(IV) in alkaline solution was performed. The solubility of U(IV) was observed to increase in alkaline solution, and the hydrolysis constants  $\beta_5^\circ$  and  $\beta_6^\circ$  were obtained. Reported thermodynamic data of solubility products, hydrolysis constants and complexation constants were also compared and discussed. It was found that uncertainty of the reported  $\beta_4^\circ$  values of tetravalent actinide ions is still large. The  $\beta_4^\circ$  values were estimated by using a hard sphere model extended to 8 coordination, showing that such large uncertainty is due to the effect of colloid formation.

---

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

JNC Liaison : Radiochemistry Group, Waste Isolation Research Division, Waste Management and Fuel Cycle Research Center, Tokai Works.

\*Kyoto University.

## 目 次

1. 緒言	1
2. アルカリ性水溶液中におけるウラン(IV)の溶解度測定	2
2.1 目的	
2.2 実験	
2.3 ウラン(IV)の溶解度	
2.4 加水分解定数の決定	
2.5 加水分解定数の文献値との比較	
2.6 まとめ	
3. 加水分解定数および錯生成定数の検討	5
3.1 目的	
3.2 溶解度積	
3.3 加水分解定数の報告値とその問題点	
3.4 錯生成定数の報告値とその問題点	
3.5 まとめ	
4. アクチニドイオンの加水分解定数の予測	8
4.1 目的	
4.2 拡張剛体球モデル	
4.3 アクチニドイオンの加水分解定数の実験値と計算値の比較	
4.4 溶解度曲線の比較と検討	
4.5 まとめ	
5. 結言	11
5.1 本研究のまとめ	
5.2 今後の課題	
参考文献	13

## 表 目 次

Table 2-1	Experimental data from the solubility measurement of $\text{UO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	20
Table 2-2	Hydrolysis Constants of U(IV)	21
Table 3-1	Hydrolysis constants of actinide ions	22
Table 3-2	Equilibrium constants of actinide ions complexes with $\text{CO}_3^{2-}$	23
Table 3-3	Equilibrium constants of actinide ions complexes with $\text{F}^-$	25
Table 3-4	Equilibrium constants of actinide ions complexes with $\text{Cl}^-$	26
Table 3-5	Equilibrium constants of actinide ions complexes with $\text{SO}_4^{2-}$	27
Table 3-6	Equilibrium constants of actinide ions complexes with $\text{NO}_3^-$	28
Table 4-1	Selected Data Set	29
Table 4-2	Parameter values used and obtained in the analysis	29

## 图 目 次

Fig.2-1	X-ray powder diffraction spectrum of the solid compound compared with the data of $\text{UO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ .	30
Fig.2-2	Time dependence of U(IV) concentrations.	30
Fig.2-3	Results of solubility measurement of U(IV). Marks are experimental and curves are the least-squares fitting of the data to Eqs. (2-4) and (2-7).	31
Fig.3-1	Variation of solubility product values of tetravalent actinide hydrous oxides.	31
Fig.4-1	Application of the improved hard sphere model to hydrolysis constants of Am(III), Th(IV) and U(IV). Marks are experimental, and curves denote the least-squares fits of the $\beta_n$ data to the model. See text for details.	32
Fig.4-2	Comparison of measured and calculated solubility of U(IV). Marks are experimental and curves calculated.	33
Fig.4-3	Comparison of measured and calculated solubility of Np(IV). Marks are experimental and curve calculated.	34
Fig.4-4	Comparison of measured and calculated solubility of Pu(IV). Marks are experimental and curve calculated.	35

## 1. 緒言

高レベル放射性廃棄物の地層処分システムにおける核種移行評価では、想定される環境下での超ウラン元素の溶解度や溶存化学種等の推定のために、熱力学データに基づいた計算を行っている。しかしながら、アクチノイドイオンは中性からアルカリ性水溶液中の錯形成が複雑で、熱力学データの報告値にばらつきが大きいものや報告例が極端に少ないものが多く、熱力学データが確立されているとは言い難い。特に、4 価のアクチノイドについては、トリウム以外では酸化還元制御が容易ではないこと、弱酸性からアルカリ性水溶液中における溶解度が低いこと、酸性領域においても容易に加水分解するため溶解度積の決定が困難であることなどから、これまで得られてきているデータが少ないばかりでなく、その信頼性に疑問が残るものも多い。地層処分環境においては、トリウムからプルトニウムまでのアクチノイド 4 元素の酸化状態が 4 価となることが予想されていることから、4 価のアクチノイドイオンの錯生成挙動を明らかにすることは、核種移行評価において重要なものといえる。また、核種移行評価に用いる熱力学データの信頼性を確認するにあたっては、溶解度測定および溶存化学種の同定を行うばかりでなく、体系的な観点からのモデル化を行うことによって、実験値との比較検討を行うことも重要といえる。

このことから、本委託研究では昨年度までに、ウランおよびプルトニウムについて、溶解度積及び加水分解定数の決定を行ってきたほか、アクチノイド元素の熱力学データに関する体系的な整理及び考察を進めてきた[1, 2]。本年度は、アルカリ性水溶液中におけるウラン(IV)の溶解度測定を行うとともに、アクチノイド元素の熱力学データの体系的な整理の総まとめとして、これまでに世界各地の大学及び研究機関等で取得されてきた熱力学データ(溶解度積,加水分解定数及び種々の配位子に対する錯生成定数)を調査し、体系的な観点から熱力学データの傾向や問題点などをまとめることとする。また、地層処分の性能評価上重要であると思われるながらも、これまでに実測値が報告されていない、もしくはごくわずかの報告しかなく信頼性に疑問が残るといった熱力学データの指摘を行い、今後の熱力学データ取得の重要な資料とするとともに、体系的な観点から推奨される値について提案を行う。

## 2. アルカリ性水溶液中におけるウラン(IV)の溶解度測定

### 2.1 目的

ウランの加水分解定数については様々な方法で求められている[3]。しかしながら、そのほとんどが第一加水分解定数( $\text{UOH}^{3+}$ )のみであり、水酸化物イオンが多数配位している高次の加水分解定数( $\text{U}(\text{OH})_n^{(4-n)+}$ )については報告数が少なく、特に  $\text{U}(\text{OH})_5^-$  については上限値程度しか求められていない[4]。

このため、本研究では、炭酸を含まない高 pH 領域でのウラン(IV)の溶解度を測定することにより、ウランの溶解度曲線の傾向を確認するとともに、 $\text{U}(\text{OH})_5^-$  などの加水分解定数を求めた。

### 2.2 実験

#### (1) 試料調製

過飽和法による溶解度測定を行った。ウランの原液としては、メルク社製  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  を用いて調製した  $0.1\text{M UO}_2(\text{ClO}_4)_2$  を含む  $1.0\text{M HClO}_4$  水溶液を用いた。溶液を還元性条件にするために  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  を、イオン強度の調整と水素イオン濃度 ( $\text{pH}_c$ ) の調整に  $\text{NaOH}$ 、 $\text{HClO}_4$  を用いた。これらの試薬は和光純薬工業(株)製の特級試薬であり、特にその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、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  $1.0\text{M}$ 、 $0.5\text{M}$  の  $\text{NaOH}$  水溶液を約 4ml を入れ、還元剤  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  を加えた。その溶液に  $0.1\text{M UO}_2(\text{ClO}_4)_2$  の原液を 0.5ml を加え、 $\text{HClO}_4$  を用いて  $\text{pH}_c$  を調整した。

なお、サンプルは光によるウランの酸化を防ぐために、サンプル採取や  $\text{pH}$  調整時以外は  $25 \pm 1$  に制御された暗所において、振とうした。

#### (2) 濃度測定

試料水溶液を  $25 \pm 1$  で一定期間振とうさせた後、試料水溶液の  $\text{pH}_c$  ( $\text{pH}_c$  は水素イオン濃度の逆数の対数であり、 $\text{pH}_c = -\log [\text{H}^+]$ ) および酸化還元電位を測定して液相を分取して、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、ろ液のウラン濃度を ICP 質量分析装置(横河、ICP-MS4500)で測定した。水素イオン濃度の測定には参照電極を



1M 水溶液 | (F0.01)M NaClO<sub>4</sub>, 0.01M NaCl | AgCl, Ag

としたガラス複合電極を用いて行った。測定される起電力  $E$  は、(2-1) 式に示すように水素イオン濃度と直線関係にある。

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} + E_j = E^{\circ*} - \frac{RT}{F} \ln[H^+] + E_j \quad (2-1)$$

ここで、 $E^{\circ}$ 、 $E^{\circ*}$ は定数、 $a_{H^+}$ は水素イオンの活量、 $E_j$ は液間電位差である。グランプロット[5]の方法によって 1.0M の NaClO<sub>4</sub> 水溶液中における電極の校正を行い、 $E^{\circ*} + E_j$  を決定した。

一連の作業は、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。

### (3) 溶解度制限固相の分析

過飽和法による溶解度実験で生成した溶解度制限固相の分析を粉末 X 線カメラ法によって行った。試料の固相を試料台に分取し、通常の方法で測定した。

## 2.3 ウラン(IV)の溶解度

Table 2-1 にウラン(IV)の溶解度の測定結果を示す。試料水溶液中のウランについては、酸化還元電位の測定結果(約-0.7V)から、そのほとんどが U(IV)であることを確認し、固相については、Fig.2-1 に示すように、粉末 X 線カメラ法によって amorphous(UO<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O) であることを確認した。また、Fig.2-2 に示すように、ウラン濃度の経時変化結果から、ウランの濃度は pH の低い領域では約 1 週間でほぼ平衡に到達していることが確認された。

Fig.2-3 にウラン(IV)の溶解度の pH 依存性を示す。この図から、ウランの濃度と pH<sub>c</sub> の傾きからは、溶液中のウランの溶存種として U(OH)<sub>5</sub><sup>-</sup> と U(OH)<sub>6</sub><sup>2-</sup> が考えられる。

## 2.4 加水分解定数の決定

解析に当たっては、U<sup>4+</sup>が加水分解して高次の加水分解種(U(OH)<sub>5</sub><sup>-</sup>、U(OH)<sub>6</sub><sup>2-</sup>)が生成していると仮定し、反応(2-2)および(2-3)の加水分解定数 $\beta_5$ 、 $\beta_6$ を求めた。



この場合、ウランの濃度[U]は次の式で表される。

$$\begin{aligned}\log [U] &= \log K_{sp} + \log (\beta_5 [\text{OH}^-] + \beta_6 [\text{OH}^-]^2) \\ &= \log K_{sp} + \log (\beta_5 K_w / [\text{H}^+] + \beta_6 K_w^2 / [\text{H}^+]^2) \\ &(2-4)\end{aligned}$$

ここに  $K_{sp}$  は U(IV)水和酸化物の溶解度積， $K_w$ は水のイオン積[6]である。イオン強度の補正については，以下の式で示される SIT 法 [7]を用いた。

$$\log \gamma_j = -z_j^2 D + \sum_k \varepsilon_{(j,k)} I_m \quad (2-5)$$

$$D = \frac{0.5091 \sqrt{I_m}}{1 + 1.5 \sqrt{I_m}} \quad (2-6)$$

ここに  $j, k$  はそれぞれ注目イオン，溶媒イオンを表し， $\gamma_j, z_j$  はそれぞれ注目イオンの活量係数，電荷， $I_m$  はイオン強度， $\varepsilon_{(j,k)}$  はイオン相互作用係数である。よって，配位数  $n$  の加水分解定数  $\log \beta_n^0$  と  $\log \beta_n$  の間には次式のような関係が成立する。

$$\log \beta_n + (16+n \cdot (4-n)^2) D = \log \beta_n^0 - \Delta \varepsilon I_m \quad (2-7)$$

ここで  $D$  は 25°C における Debye-Hückel 項， $I_m$  は重量モル濃度を表す。

本実験で得られた溶解度と先に求めた U(IV)水和酸化物の溶解度積 ( $-53.93 \pm 0.20$  [8]) を用いて，加水分解定数を求めた結果，Table 2-2 に示すように， $\log \beta_5^0 = 48.02 \pm 0.39$ ， $\log \beta_6^0 = 49.11 \pm 0.31$  となった。また，イオン相互作用係数については  $\varepsilon(\text{U}(\text{OH})_5^-, \text{Na}^+) = 0.56 \pm 0.31$ ， $\varepsilon(\text{U}(\text{OH})_6^{2-}, \text{Na}^+) = 1.11 \pm 0.21$  の値を得た。

## 2.5 まとめ

高い pH<sub>c</sub> 領域における U(IV)の溶解度を測定し，加水分解定数を求めた。得られた値は  $\log \beta_5^0 = 48.02 \pm 0.39$ ， $\log \beta_6^0 = 49.11 \pm 0.31$  となった。また，イオン相互作用係数については， $\varepsilon(\text{U}(\text{OH})_5^-, \text{Na}^+) = 0.56 \pm 0.31$ ， $\varepsilon(\text{U}(\text{OH})_6^{2-}, \text{Na}^+) = 1.11 \pm 0.21$  の値を得た。ただし，今回の解析においては，溶存種として  $\text{U}(\text{OH})_5^-$ ， $\text{U}(\text{OH})_6^{2-}$  のみの存在を仮定したが，イオン相互作用係数の値が他のものと比較して大きいことを考えると，多核の化学種が関与している可能性もある。これらの値の妥当性については，今後，さらなる確認が必要と考えられる。

### 3. 加水分解定数および錯生成定数の検討

#### 3.1 目的

本章では、アクチニド元素の熱力学データの体系的な整理のまとめとして、これまでに世界各地の大学及び研究機関等で取得されてきた熱力学データ（溶解度積，加水分解定数及び種々の配位子に対する錯生成定数）を調査し，体系的な観点から熱力学データの傾向や問題点などをまとめることとする。また，地層処分の性能評価上重要であると思われるながらも，これまでに実測値が報告されていない，もしくはごくわずかの報告しかなく信頼性に疑問が残るといった熱力学データの指摘を行い，今後の熱力学データ取得の資料とする。

#### 3.2 溶解度積

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。しかしながら，例えば水和した 4 価のアクチニド酸化物 ( $AnO_2 \cdot xH_2O$ ) の溶解度積  $K_{sp}^o$  についてはその信頼性に問題があると言われている。則ち，Rai らの文献[9]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が，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[10-13]。このため，これまでの研究においては，特に  $PuO_2 \cdot xH_2O$  の溶解度積  $K_{sp}^o$  を実験的に求めてきたが，その結果，イオン強度  $I=0$  における溶解度積の値として  $\log K_{sp}^o = -57.97 \pm 0.24$ [14] が得られ，この値がイオン半径への依存性の根拠となった Rai[15]の値 ( $-56.85 \pm 0.36$ ) に比べてかなり小さいことを確認した。また，還元性条件において， $UO_2 \cdot xH_2O$  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  $\log K_{sp}^o = -53.93 \pm 0.20$ [8] となり， $PuO_2 \cdot xH_2O$  の場合と同じく Rai ら[9]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 ( $\log K_{sp}^o = -52.61$ ) に比べてきわめて小さいことを確認した。

Fig. 3-1 に，これらの値を文献値と比較して示す。図から分かるように，切片は異なるが，Rai らによるものと同様の傾向が示唆されている。今後，他の元素についても確認を進める必要があるが，この傾向を利用することにより，他の元素についての溶解度積の値を推測することも可能であると考えられる。例えば，Np については，U と Pu の値から， $\log K_{sp}^o = -54.85$  という値が得られる。

#### 3.3 加水分解定数の報告値とその問題点

Table 3-1 に加水分解種の  $\beta_n^o$  を示す。文献によってはイオン強度が 0 でない場合の値が報告されているので，その報告値については SIT 法により近似的に  $\beta_n^o$  を求め，複数の文献値がある場合は，その平均値を示した。また，比較のため，剛体球モデルによる計

算値とともに、NEA-TDB プロジェクトによる最近の評価値を示した。これらの値の比較から、以下のことが明らかである。

- ・ NEA-TDB プロジェクトによる最近の評価値の精度はかなり向上しているが、特に4価のアクチニドイオンの $\beta_4^0$ 値の誤差はきわめて大きい(U(OH)<sub>4</sub>など)。
- ・ まだ評価されていない化学種も多いが、その一方、UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>イオンについては多量体(ポリマー)の値も報告されている。

いずれにしても、今後さらなる測定が必要であるが、4価のアクチニドイオンの $\beta_4^0$ の値は溶解度積とともに中性領域における溶解度の大小に直接関係するのできわめて重要である。何らかの対策が必要と考えられる。その重要性に鑑み、本研究では、次章において、特に4価のアクチニドイオンの $\beta_4^0$ の値について考察することとする。

### 3.3 錯生成定数の報告値とその問題点

検討に用いた各錯体の錯生成定数の値は利用可能な文献値を平均して求めた。則ちイオン強度の明らかな実験条件のもとで測定された値を用いることとし、その値から SIT 法によってイオン強度0の値を求め、その平均値を採用した。このようにして求めた錯生成定数の値を、CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、F<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>のそれぞれについて Table 3-2 ~ 3-6 に示す。加水分解定数の場合と同様に、比較のため、剛体球モデルによる計算値とともに、NEA-TDB プロジェクトによる最近の評価値[3]を示した。これらの値の比較から、以下のことが明らかである。

- ・ NEA-TDB プロジェクトによる最近の評価値の精度はかなり向上しているが、特にCO<sub>3</sub><sup>2-</sup>イオンについての4価のアクチニドイオンの $\beta_4^0$ 値の誤差は比較的大きい。
- ・ 値自体は小さいので安全評価への影響は小さいと考えられるが、CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>やF<sup>-</sup>以外の場合はまだ評価されていない化学種も多い。

加水分解定数の場合と同じく、やはり今後の測定が望まれるところである。

### 3.4 まとめ

これまでに取得されてきた熱力学データ(溶解度積、加水分解定数及び種々の配位子に対する錯生成定数)を調査した結果、NEA-TDB プロジェクトによる最近の評価値の精度はかなり向上しているが、特に4価のアクチニドイオンの $\beta_4^0$ 値の誤差はきわめて大

きいことなどを確認した。今後さらなる測定が必要であるが、4価のアクチニドイオンの $\beta_4^0$ の値は溶解度積とともに中性領域における溶解度の大小に直接関係するのできわめて重要であり、何らかの対策が必要と考えられる。(その重要性に鑑み、本研究では、次章において、特に4価のアクチニドイオンの $\beta_4^0$ の値について考察する。)

## 4. アクチニドイオンの加水分解定数の予測

### 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。この認識から、これまでに、その検討に有用なモデルとしての改良剛体球モデルを用いてアクチニドイオンの加水分解定数および錯生成定数の解析を行い、化学的相似則の適用条件などを検討した[1, 16-20]。

ここでは、この手法を用い、前章で問題となった点、即ち、NEA-TDB プロジェクトによる最近の評価においても特に4価のアクチニドイオンの $\beta_n^o$ 値の誤差はきわめて大きいことについて、その原因を考察する。ただし、モデルの適用に当たっては、従来のモデルが6配位の正八面体構造を仮定するものであることに対して、4価のアクチニドイオンの場合はそれ以上の配位となる可能性があることを考慮し、8配位に拡張した。

### 4.2 剛体球モデル

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、8配位の正八面体構造を形成するものと仮定する。この場合、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。

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

ここに  $Z$  は各イオンの電荷、 $\epsilon$  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  $\beta_n^o$  の値は、この電位と 8 配位すべてが水分子である場合の電位との差  $\Delta E$  から、(4-2)式によって算出される。

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

ここに  $R$  は気体定数、 $T$  は絶対温度である。

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の  $f$  電子特有の相互作用が働く可能性があることから、その電荷については有効電荷の概念

を導入することとし、これまでに、加水分解定数や錯生成定数の報告値を用いてそれぞれの場合の有効電荷を求めている[1, 2, 17]。これらの場合と同様に、アクチノイ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小さいと考えられる  $\text{Th}^{4+}$  および  $\text{Am}^{3+}$  の電荷をそれぞれ +4, +3 とし、 $\text{OH}^-$  は -1 とする。また、アクチノイドイオンのイオン半径として実測値から推定された値[21, 22]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酸素イオンの値( $1.38 \times 10^{-10}$  m [23, 24])を採用する。その他の値、即ち  $\text{U}^{4+}$  などのアクチノイドイオンの有効電荷、水分子の有効電荷、そして比誘電率の値はいずれも自由パラメータとし、(4-2)式を実験値に適用することによってこれらの最適値を定める。

ただし、比誘電率については、Neck ら[21, 22]によって指摘されているように、配位数によって変化する可能性があるため、このことを考慮することとした。実際、(4-1)式に含まれる比誘電率については、モデルには考慮されていない水分子の影響が現れるものと考えられる。自由パラメータの数は少なくする必要があるため、 $\text{Th}^{4+}$  と  $\text{Am}^{3+}$  の有効電荷をそれぞれ +4, +3 とし、予備的な検討を行い、その結果、中心のアクチノイドイオンを挟んだ位置に配置する配位子間に対しては、他の場合に比べて小さい比誘電率となることが示された。これは、そのような場合の方が、モデルに考慮されていない水分子の影響が少ないことを示している。この結果に基づき、中心のアクチノイドイオンを挟んだ位置に配置する配位子間の場合とそれ以外の場合については、それぞれ異なる比誘電率を与えることとした。

#### 4.3 U(IV)の加水分解定数の実験値と計算値の比較

用いた実験値を Table 4-1 に示す。前章で問題となったように、中性種の加水分解定数についてはその信頼性が低いことに注意し、それ以外の値を用いることとした。Th についてはポリマー生成の影響が少ないと考えられる溶媒抽出法による実験値[25]を採用し、Am については NEA-TDB の評価値[3]を採用した。U については、著者らがこれまでに報告した値である[8, 26]。

Fig. 4-1 に、モデルによる適合の結果を示す。用いたパラメータの値、得られたパラメータの値は、Table 4-2 にまとめた。この場合、U(IV)の有効電荷を自由パラメータとして適合を行い、U(IV)の有効電荷としては  $4.46 \pm 0.04$  となる結果が得られた。f 電子特有の相互作用を考慮すればこの値は妥当であり、図に示すように各実験値への適合は良好である。なお、Fig. 4-1 には、比較のため、Neck らの Ligand Repulsion Model [21, 22]による適合の結果も示した。この場合は、配位子の数によって比誘電率の値が変化することが考慮されているため、高次の加水分解定数の傾向が良く再現できるものと考えられる。

#### 4.4 溶解度曲線の比較と検討

Table 4-1 に示すように，上記の方法により U(IV)の中性種の加水分解定数 $\beta_A^0$ の値を定めた。この値と溶解度積 ( $\log K_{sp}^0 = -53.93 \pm 0.20$ [8]) を用いて計算した U(IV)の溶解度曲線を Fig. 4-2 に示す。図から分かるように，中性領域における溶解度の値は，計算値の方が実験値より低い値を示す。既に指摘されているように，中性種の場合はコロイドを形成する傾向があることを考えると，実験値の場合はその影響が現れているものと言える。計算値は単核種についてのものであるから，実験値より低い値となる。

Fig. 4-3 および Fig. 4-4 に，同様の方法により計算した Np(IV)および Pu(IV)の溶解度曲線を示す。Np(IV)および Pu(IV)の加水分解定数については，4.3 で求めたパラメータを用いて剛体球モデルで推定した。この場合，アクチニドイオンの有効電荷についてはアクチニド収縮のため U(IV)のものより小さくなる可能性がある[17]が，ここでは簡単のため U(IV)に対して求められた値を用い，またイオン半径については実測値から推定された値[21]を用いた。また，溶解度積としては，3.1 で示した値，即ち Pu(IV)については  $\log K_{sp}^0 = -57.97 \pm 0.24$ [14]，Np については Fig.3-1 から推定される  $\log K_{sp}^0 = -54.85$  を用いた。Fig. 4-3 および Fig. 4-4 に示すように，溶解度の計算値は，これまでに報告されている実験値と特に矛盾しないが，中性領域においては，U(IV)の場合と同じく，やはり計算値の方が実験値を下回る。実験値については，コロイドの影響があるものと考えられる。

#### 4.5 まとめ

3 章で問題となった点，即ち，NEA-TDB プロジェクトによる最近の評価においても特に 4 価のアクチニドイオンの $\beta_A^0$ 値の誤差がきわめて大きいことについて，その原因を考察した。8 配位に拡張した剛体球モデルを用いて，中性の化学種についての加水分解定数を推定し，その値を用いて計算した溶解度曲線を実験で得た溶解度曲線と比較した結果，中性領域においては，コロイドの影響があることが明らかとなった。



## 5. 結言

### 5.1 本研究のまとめ

アルカリ性の領域における U(IV)の溶解度測定を行うとともに、超ウラン元素の加水分解及び錯生成に関する研究の総括として、熱力学データ（溶解度積、加水分解定数及び種々の配位子に対する錯生成定数）を調査し、体系的な観点から熱力学データの傾向や問題点などを検討した。その結果、U(IV)の溶解度測定においては、アルカリ性の領域で U(IV)の溶解度が上昇することを観測するとともに、測定された溶解度曲線を行い、高次の加水分解定数 $\beta_5^\circ$ 、 $\beta_6^\circ$ を求めた。一方、熱力学データの調査においては、溶解度積、加水分解定数及び種々の配位子に対する錯生成定数についての報告値の比較検討を行い、最近の評価においてはそれぞれの値の精度がかなり向上しているものの、例えば、4価のアクチノイドイオンの $\beta_4^\circ$ 値の誤差はきわめて大きいことなどを確認した。この点については、8配位に拡張した剛体球モデルを用いて、 $\beta_4^\circ$ の値を推定し、誤差の原因が中性付近におけるコロイド生成の影響によるものであることを確認した。

これらの成果を総括すると下記のことが言える。

- ・ アクチノイドイオンの加水分解定数の測定に当たっては、コロイドやポリマーの生成に注意する必要がある。これらの生成によって、加水分解定数が過大に評価される可能性があり、特にコロイドが生成すると中性の化学種の加水分解定数が過大評価される。
- ・ 従って、熱力学データの評価および精度の向上に当たっては、そのデータの実験条件を精査し、コロイドやポリマーの生成の可能性の少ない条件で測定されたデータ、もしくはその影響を考慮して補正されたデータを採用する必要がある。
- ・ 一般的には、高濃度の試料を用いる溶解度測定よりは、いわゆるトレーサ濃度の試料を用いる溶媒抽出法の方が、ポリマーの生成する可能性は低いと考えられる。
- ・ ただし、中性の化学種の加水分解定数については、例えトレーサ濃度の場合であっても擬似コロイドなどが生成する可能性があるため、特に注意が必要である。実際、これまでの評価においても、中性の化学種の加水分解定数については、その精度はきわめて低いとされている。
- ・ このような場合については、本研究でも示したように、加水分解定数の系統性に着目したモデルなどを利用して、その値を推定することが可能である。このモデルによれば、報告値のない場合であっても、参照するデータの精度に応じて、加水分解定数の

推定を行うことができる。

- ・ なお，錯生成定数についても，同様の注意が必要である。

## 5.2 今後の課題

2章で示したように，熱力学データの調査においては，評価の不十分な加水分解定数や錯生成定数があること，その一方で， $UO_2^{2+}$ イオンについては多量体（ポリマー）の値も報告されていることなどが明らかとなっている。いずれにしても，今後さらなる測定が必要であるが，特に後者のポリマーについては，その生成挙動が実験値の精度に影響を及ぼす可能性があるため，より詳細な検討が必要である。

## 参考文献

- 1 森山裕丈: "超ウラン元素の溶解度に関する研究 III", JNC TJ8400 2001-015 (2001).
- 2 森山裕丈: "超ウラン元素の加水分解及び錯生成に関する研究", JNC TJ8400 2001-048 (2002).
- 3 R. Guillaumont, Th. Fanghaenel, J. Fuger, I. Grenthe, V. Neck, D. A. Palmer, M. H. Rand: Update on the Chemical Thermodynamics of Uranium, Neptunium, Plutonium, Americium and Technetium. North-Holland, Amsterdam(2003).
- 4 J. L. Ryan, D. Rai: "The solubility of uranium(IV) hydrous oxide in sodium hydroxide solutions under reducing conditions", Polyhedron, Vol. 2, p. 947(1983).
- 5 G. Gran: "Determination of the Equivalenca Point in Potentiometric Titrations. Part II", Analyst, Vol. 77, p. 661(1952).
- 6 C. F. Baes, Jr., R. E. Mesmer: The Hydrolysis of Cations, J. Wiley and Sons, New York (1976).
- 7 I. Grenthe, J. Fuger, R. J. M. Konings, R. J. Lemire, A. B. Muller, C. Nguyen-Trung, H. Wanner, The Chemical Thermodynamics of Uranium, North-Holland, Amsterdam, (1992).
- 8 K. Fujiwara, H. Yamana, T. Fujii, H. Moriyama: "Determination of uranium(IV) hydrolysis constants and solubility product of  $UO_2 \cdot xH_2O$ ", Radiochim. Acta, Vol. 91, p. 345(2003).
- 9 D. Rai, J. L. Swanson, J. L. Ryan: "Solubility of  $NpO_2 \cdot xH_2O(am)$  in the Presence of Cu(I)/Cu(II) Redox Buffer", Radiochim. Acta, Vol. 42, p. 35(1987).
- 10 T. Yajima, Y. Kawamura, S. Ueta: "Uranium(IV) Solubility and Hydrolysis Constants under Reduced Conditions", Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol. 353, p. 1137(1994).
- 11 D. Rai, A. R. Feomy, S. M. Sterner, D. A. Moore, M. J. Mason: "The Solubility of Th(IV) and U(IV) Hydrous Oxides in Concentrated NaCl and  $MgCl_2$  Solutions", Radiochim. Acta, Vol. 79, p. 239(1997).
- 12 H. Capdevila, P. Vitorge: "Solubility Product of  $Pu(OH)_{4(am)}$ ", Radiochim. Acta, Vol. 82, p. 35(1998).
- 13 J. I. Kim, B. Kanellakopulos: "Solubility Products of Plutonium(IV) Oxide and Hydroxide", Radiochim. Acta, Vol. 48, p. 145(1989).
- 14 D. Rai: "Solubility Product of Pu(IV) Hydrous Oxide and Equilibrium Constants of Pu(IV)/Pu(V), Pu(IV)/Pu(VI), Pu(V)/Pu(VI) Couples", Radiochim. Acta, Vol. 35, p. 97(1984).
- 15 H. Moriyama et al.: "Systematics of Hydrolysis and Carbonate Complexation Constants of Ions of Transuranium Elements", Radiochim. Acta, Vol. 66/67, p. 73(1994).
- 16 H. Moriyama et al.: "Analysis of Mononuclear Hydrolysis Constants of Actinide Ions by Hard Sphere Model", Radiochim. Acta, Vol. 87, p. 97(1999).
- 17 H. Moriyama et al.: "Systematics of Complexation Constants of Actinide Ions with Inorganic Ligands", J. Nucl. Sci. Technol., Suppl. 3, p. 246(2002).
- 18 森山裕丈: "超ウラン元素の溶解度に関する研究", JNC TJ8400 99-060 (1999).
- 19 森山裕丈: "超ウラン元素の溶解度に関する研究 II", JNC TJ8400 2000-050 (2000).
- 20 V. Neck, J. I. Kim: "An electrostatic approach for the prediction of actinide complexation constants with inorganic ligands-application to carbonate complexes", Radiochim. Acta, Vol. 88, p. 815(2000).
- 21 V. Neck, J. I. Kim: "Solubility and hydrolysis of tetravalent actinides", Radiochim. Acta, Vol. 89, p. 1(2001).
- 22 Y. Marcus: Ion Solvation, Wiley-Interscience, Chichester (1985).
- 23 Y. Marcus: "Ionic Radii in Aqueous Solutions", Chem. Rev., Vol. 88, p. 1475 (1988).
- 24 C. Ekberg, Y. Albinsson, M. J. Comarmond, P. L. Brown: "Studies on the complexation behaviour of Thorium(IV). 1. Hydrolysis equilibria", J. Solution Chem., Vol. 29, p. 63 (2000).
- 25 K. Fujiwara, H. Yamana, T. Fujii, K. Kawamoto, T. Sasaki, H. Moriyama: "Solubility of Uranium(IV) Hydrous Oxide in High pH Solution under Reducing Conditions", presented at 9th Int. Conf. "Chemistry and Migration Behavior of Actinides and Fission Products in the Geosphere (Migration'03)" (2003).
- 26 K. M. Gayer, H. Leider: "The solubility of uranium(IV) hydroxide in solutions of sodium hydroxide and perchloric acid at 25°C", Can. J. Chem., Vol. 35, p. 5(1957).
- 27 D. Rai, A. R. Felmy, J. L. Ryan: "Uranium(IV) Hydrolysis Constants and the Solubility Product of  $UO_2 \cdot xH_2O(am)$ ", Inorg. Chem., Vol. 29, p. 260(1990).
- 28 M. Mefod'eva, N. N. Krot, T. V. Afanaseva, A. D. Gel'man: "Hydrolysis of Neptunium(III)", Acad. Sci. USSR, Dir. Chem. Sci., Vol. 23, p. 2285(1974).
- 29 B. Allard, H. Kipatsi, J. O. Liljenzin: "Expected Species of Uranium, Neptunium and

- Plutonium in Neutral Aqueous Solutions”, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, Vol. 42, p. 1015(1980).
- 31 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).
- 32 G. M. Nair, C. L. Rao, G. A. Welch: “Study of Plutonium(III) – Sulphate Complexes”, *Radiochim. Acta*, Vol. 7, p. 77(1967).
- 33 S. Hubert, M. Hussonois, L. Brellard, R. Guillaumont : Fonctions Thermodynamiques de Complexation des Ions Pu(aq)<sup>3+</sup> a Fm(aq)<sup>3+</sup>. in: *Transplutonium Elements 1975*, W. Müller and R.Lindner eds., North-Holland, Amsterdam (1976).
- 34 S. Hubert, M. Hussonois, R. Guillaumont: “Comportement du Plutonium Trivalent Lors de Son Extraction par la Thenoyltrifluoroacetone”, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, Vol. 37, p. 1255(1975).
- 35 R. M. Smith, A. E. Martell : *Critical Stability Constants*, Plenum Press, New York(1976).
- 36 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. Vol. C269*, p. 448(1969).
- 37 R. J. Silva, G. Bidoglio, M. H. Rand, P. B. Robouch, H. Wanner, I. Puigdomenech: *The Chemical Thermodynamics of Americium*, North-Holland, Amsterdam(1995).
- 38 A. B. Shalinets, A. V. Stepanov: “Investigation of Complex Formation of the Trivalent Actinide and Lanthanide Elements by the Method of Electromigration XVII. Hydrolysis”, *Sov. Radiochem.*, Vol. 14, p. 290(1972).
- 39 N. Edelstein, J. Bucher, R. Silva, H. Nitsche: “Thermodynamic Properties of Chemical Species in Nuclear Waste”, *ONWI-399/LBL-14996*(1983).
- 40 Th. Fanghänel, J. I. Kim, P. Paviet, R. Klenze, W. Hauser: “Thermodynamics of Radioactive Trace Elements in Concentrated Electrolyte Solutions: Hydrolysis of Cm<sup>3+</sup> in NaCl-Solutions”, *Radiochim. Acta*, Vol. 66/67, p. 81(1994).
- 41 R. Guillaumont, C. Ferreira de Miranda, M. Galin: “Determination of the First Hydrolysis Constant of Curium”, *C. R. Acad. Sci. Ser.*, Vol. C268, p. 140(1969).
- 42 M. Hussonois, S. Hubert, L. Brillard, R. Guillaumont: “Determination of the First Hydrolysis Constant of Einsteinium”, *Radiochem. Radioanal. Lett.*, Vol. 15, p. 47(1973).
- 43 K.A. Kraus, R. W. Holmberg: “Hydrolytic Behavior of Metal Ions. II. Hydrolysis of Thorium(IV)”, *J. Phys. Chem.*, Vol. 58, p. 325(1954).
- 44 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.*, Vol. 22, p. 265(1968).
- 45 C. F. Baes Jr., N. J. Meyer, C. E. Roberts : “The Hydrolysis of Thorium(IV) at 0 and 95 °”, *Inorg. Chem.*, Vol. 4, p. 518(1965).
- 46 M. Beran : “Mononukleare Hydrolysenkomplexe des Thoriums”, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, Vol. 32, p. 1368(1967).
- 47 K. Pan, T. M. Hseu: “A Physico-Chemical Study on the Hydrolysis of Thorium Nitrate”, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, Vol. 28, p. 162(1955).
- 48 B. I. Nabivanets, L. N. Kudritskaya: “Hydroxycomplexes of Thorium(IV)”, *Ukr. Khim. Zh.*, Vol. 30, p. 891(1964).
- 49 L. N. Ushevenko, N. A. Skorik: “Stability of Acetate Complexes of Scandium and Thorium in Water and Aqueous Ethanol Mixtures”, *Sov. Radiochem.*, Vol. 13, p. 665(1971).
- 50 S. Kiciak, T. Stefanowicz : “The Formations Constants of Thorium Hydroxycomplexes Determined by the Method of Potentiometric Titration”, *Rocz. Chem.*, Vol. 45, p. 1801(1971).
- 51 H. Moon: “Equilibrium Ultrafiltration of Hydrolyzed Thorium(IV) Solutions”, *Bull. Korean Chem. Soc.*, Vol. 10, p. 270(1989).
- 52 I. Engkvist, Y. Albinsson: “Hydrolysis Studies of Thorium Using Solvent Extraction Technique”, *Radiochim. Acta*, Vol. 58/59, p. 109(1992).
- 53 J. C. Sullivan, J. C. Hindman : “The Hydrolysis of Neptunium(IV)”, *J. Phys. Chem.*, Vol. 63, p. 1332(1959).
- 54 J. Duplessis, R. Guillaumont: “Hydrolyse du Neptunium Tetravalent”, *Radiochem. Radioanal. Lett.*, Vol. 31, p. 293(1977).
- 55 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.*, Vol. 20, p. 686(1978).
- 56 H. Metivier, R. Guillaumont: “Radiochem. Hydrolysis of Tetravalent Plutonium”, *Radioanal.*

- Lett., Vol. 1, p. 209(1969).
- 57 Ch. Lierse: "Chemisches Verhalten von Plutonium in Natuerlichen, Aquatischen Systemen: Hydrolyse, Carbonatkomplexierung und Redoxreaktionen", Ph. D. Thesis, Techn. Univ. München (1985).
- 58 É. M. Pazukhin, E. G. Kudryavtsev: "Stability Constants of Hydrolyzed Forms of Pu(IV) and Solubility Product of its Hydroxide", Sov. Radiochem., Vol. 32, p. 318(1990).
- 59 K. A. Kraus, F. Nelson: "Hydrolytic behavior of Metal ions: I. The acid constants of uranium(IV) and plutonium(IV)", J. Am. Chem. Soc., Vol. 72, p. 3901(1950).
- 60 S. W. Rabideau, J. F. Kemons: "The potential of the Pu(III) – Pu(IV) couple and the equilibrium constants for some complex ions of Pu(IV)", J. Am. Chem. Soc., Vol. 73, p. 2895(1951).
- 61 S. W. Rabideau, R. J. Kline: "A Spectrophotometric Study of the Hydrolysis of Plutonium(IV)", J. Phys. Chem., Vol. 64, p. 680(1960).
- 62 S. W. Rabideau: "The Hydrolysis of Plutonium(IV)", J. Am. Chem. Soc., Vol. 79, p. 3675(1957).
- 63 J. M. Cleveland: "Sulfamate Complexes of Plutonium(IV)", Inorg. Chem., Vol. 7, p. 874(1968).
- 64 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).
- 65 H. Metivier, R. Guillaumont: "Hydrolysis and Complexing of Tetravalent Plutonium", J. Inorg. Nucl. Chem., Suppl., p.179(1976).
- 66 K. A. Kraus, F. Nelson, G. I. Johnson: "Chemistry of Aqueous Uranium(V)", J. Am. Chem. Soc., Vol. 71, p. 2510(1949).
- 67 Yu. P. Davydov, V. M. Efremenkov : "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., Vol. 17, p. 160(1975).
- 68 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., Vol. 42, p. 611(1980).
- 69 J. Bruno, I. Casas, B. Lagerman, M. Muñoz : "The Determination of the Solubility of Amorphous UO<sub>2</sub>(s) and the Mononuclear Hydrolysis Constants of Uranium(IV) at 25 °C", Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol. 84, p. 153 (1987).
- 70 J. L. Ryan, D. Rai: "Thorium(IV) Hydrated Oxide Solubility", Inorg. Chem., Vol. 26, p. 4140(1987).
- 71 Ch. Lierse, J. I. Kim: "Chemisches Verhalten von Plutonium in Natorlichen Aquatischen Systemen: Hydrolyse, Carbonatkomplexierung und Redoxreaktionen", Rep. RCM 02286, Imstitut für Radiochemie, TU München(1986).
- 72 A. I. Moskvina: "Hydrolytic Behavior of Neptunium (IV, V, VI)", Sov. Radiochem., Vol. 13, p. 700(1971).
- 73 Ch. Lierse, W. Treiber, J. I. Kim : "Hydrolysis Reactions of Neptunium(V)", Radiochim. Acta, Vol. 38, p. 27(1985).
- 74 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, Vol. 69, p. 169(1995).
- 75 L. Maya : "Hydrolysis and Carbonate Complexation of Dioxoneptunium(V) in 1.0 M NaClO<sub>4</sub> at 25 °C", Inorg. Chem., Vol. 22, p. 2093(1983).
- 76 E. P. Sevost'yanova, G. V. Khalturin: "Hydrolytic Behavior of Neptunium(V)", Sov. Radiochem., Vol. 18, p. 738(1976).
- 77 G. Bidoglio, G. Tanet, A. Chatt: "Studies on Neptunium(V) Carbonate Complexes under Geologic Repository Conditions", Radiochim. Acta, 38, p. 21(1985).
- 78 S. L. Phillips, L. F. Silvester: "Database for nuclear-waste disposal for temperatures up to 300 °C", LBL-14722(1982).
- 79 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, Vol. 56, p. 15(1992).
- 80 S. Magirus, W. T. Carnall, J. I. Kim: "Radiolytic Oxidation of Am(III) to Am(V) NaCl Solutions", Radiochim. Acta, Vol. 38, p. 29(1985).
- 81 S. Stadler: "Chemisches Verhalten von Americium in natuerlichen aquatischen systemen: hydrolyse, radiolyse- und redox-reaktionen", Ph. D. Thesis, Techn. Univ. München(1987).

- 82 A. Cassol, L. Magon, G. Tomat, R. Portanov: "Soluble Intermediates in the Hydrolysis of Neptunium(VI) and Comparison with Other Actinides(VI)", *Inorg. Chem.*, Vol. 11, p. 515(1972).
- 83 Y. Musante, M. Porthault: "Contribution a l'Etude des Formes Hydroxylees de l'Ion Plutonyle", *Radiochem. Radioanal. Lett.*, Vol. 15, p. 299(1973).
- 84 A. Cassol, L. Magor, R. Portanova, E. Tondello: "Hydrolysis of Plutonium(VI): Acidity Measurements in Perchlorate Solutions", *Radiochim. Acta*, Vol. 17, p. 28(1972).
- 85 I. Pashalidis, J. I. Kim, T. Ashida, I. Grenthe: "Spectroscopic Study of the Hydrolysis of  $\text{PuO}_2^{2+}$  in Aqueous Solution", *Radiochim. Acta*, Vol. 68, p. 99(1995).
- 86 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 Disposed Radioactive Waste", (Barney, S., Navratil, J.D., Schultz, W.W. eds.), ACS Sym. Ser., Vol. 246, Am. Chem. Soc., Washington D.C., p. 115(1984).
- 87 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*, Vol. 1, p. 548(1959).
- 88 T. Yamamura, A. Kitamura, A. Fukui, S. Nishikawa, T. Yamamoto, H. Moriyama: "Solubility of U(VI) in Highly Basic Solutions", *Radiochim. Acta*, Vol. 83, p. 139(1998).
- 89 H. Moriyama, M. I. Pratopo, K. Higashi: "Hydrolysis and Carbonate Complexation of Np(VI) in High pH Solutions", *Radiochim. Acta*, Vol. 69, p. 49(1995).
- 90 H. Wimmer, R. Klenze, J. I. Kim: "A Study of Hydrolysis Reaction of Curium(III) by Time Resolved Laser Fluorescence Spectroscopy", *Radiochim. Acta*, Vol. 56, p. 79 (1992).
- 91 H. Capdevila, P. Vitorge, E. Giffaut, L. Delmau: "Spectrophotometric study of the dissociation of the Pu(IV) carbonate limiting complex", *Radiochim. Acta*, Vol. 74, p. 93(1996).
- 92 E. Östhols, J. Bruno, I. Grenthe: "On the Influence of Carbonate on Mineral Dissolution: III. The Solubility of Microcrystalline  $\text{ThO}_2$  in  $\text{CO}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$  Media", *Geochim Cosmochim. Acta*, Vol. 58, p. 613(1994).
- 93 D. Rai, N. J. Hess, A. R. Felmy, D. A. Moore, M. Yui: "A thermodynamic model for the solubility of  $\text{NpO}_2(\text{am})$  in the aqueous  $\text{K}^+-\text{HCO}_3^--\text{CO}_3^{2-}-\text{OH}^--\text{H}_2\text{O}$  system", *Radiochim. Acta*, Vol. 84, p. 159 (1999).
- 94 D. Rai, N. J. Hess, A. R. Felmy, D. A. Moore, M. Yui, P. Vitorge: "A thermodynamic model for the solubility of  $\text{PuO}_2(\text{am})$  in the aqueous  $\text{K}^+-\text{HCO}_3^--\text{CO}_3^{2-}-\text{OH}^--\text{H}_2\text{O}$  system", *Radiochim. Acta*, Vol. 86, p. 89 (1999).
- 95 H. Nitsche, E. M. Standifer, R. J. Silva: "Neptunium(V) complexation with carbonate", *Lanthanide Actinide Research*, Vol. 3, p. 203(1990).
- 96 V. Neck, W. Runde, J. I. Kim, B. Kanellakopulos: "Solid-liquid equilibrium reactions of neptunium(V) in carbonate solution at different ionic strength", *Radiochim. Acta*, Vol. 65, p. 29 (1994).
- 97 W. Runde, M. P. Neu, D. L. Clark: "Neptunium(V) hydrolysis and carbonate complexation: Experimental and predicted neptunyl solubility in concentrated NaCl using the Pitzer approach", *Geochim Cosmochim. Acta*, Vol. 60, p. 2065 (1996).
- 98 Y. Inoue, O. Tochiyama: "Studies of the complexes of Np(V) with inorganic ligands by solvent extraction with thenoyltrifluoroacetone and 1,10-phenanthroline. I. Carbonato complexes", *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, Vol. 58(2), p. 588 (1985).
- 99 I. Grenthe, P. Robouch, P. Vitorge: "Chemical Equilibria in Actinide Carbonate Systems", *J. Less-Common Met.*, Vol. 122, p. 225(1986).
- 100 D. Gel'man, A. I. Moskvina, V. P. Zaitseva: "Carbonate compounds of plutonyl", *Sov. Radiochem.*, Vol. 4, p. 138 (1962).
- 101 I. Pashaliddis, K. R. Czerwinski, T. Fanghänel, J. I. Kim: "Solid-liquid phase equilibria of Pu(VI) and U(VI) in aqueous carbonate systems. Determination of stability constants", *Radiochim. Acta*, Vol. 76, p. 55(1997).
- 102 P. Robouch, P. Vitorge: "Solubility of  $\text{PuO}_2(\text{CO}_3)$ ", *Inorg. Chim. Acta*, Vol. 140, p. 239 (1987).
- 103 A. I. Moskvina: "Complex formation of neptunium(IV, V, VI) in carbonate solutions", *Sov. Radiochem.*, Vol. 13(5), p. 694 (1971).
- 104 E. L. Zebroski, H. W. Altrier, F. K. Heumann: "Thorium complexes with chloride, fluoride, nitrate, phosphate and sulfate", *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 73, p. 5646(1951).
- 105 R. A. Day, R. W. Stoughton: "Chemistry of Thorium in Aqueous Solutions. I. Some Organic and Inorganic Complexes", *J. Am. Chem. Soc.*, 72, p. 5662(1950).

- 106 H. W. Dodgen, G. K. Rollefson: "The Complex Ions Formed by Iron and Thorium with Fluoride in Acid Solution", *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 71, p. 2600 (1949).
- 107 S. K. Patil, V. V. Ramakrishna: "Complexing of Th(IV) and Np(IV) with chloride and fluoride ions", *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, Vol. 11, p. 421(1975).
- 108 R. M. Sawant, N. K. Chaudhuri, S. K. Patil: "Potentiometric studies on aqueous fluoride complexes of actinides: stability constants of Th(IV)-, U(IV)-, and Pu(IV)-fluorides", *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, Vol. 143, p. 295 (1990).
- 109 N. Krylov, E. V. Komarov: "Investigation of complex formation of Np(IV) with fluoride ion in HNO<sub>3</sub> solutions by the ion-exchange method", *Sov. Radiochem.*, Vol. 11, p. 237 (1969).
- 110 S. V. Bagawde, V. V. Ramakrishna S. K. Patil: "Aqueous TTA complexing of Np(IV) and Pu(IV)", *J. Inorg. Nucl. Chem.*, Vol. 38, p. 2085 (1976).
- 111 S. Ahrland, L. Brandt: "The fluoride and sulphate complexes of neptunium(IV)", *Acta Chim. Scand.*, Vol. 20, p. 328 (1966).
- 112 N. Krylov, E. V. Komarov: "Investigation of the complex formation of Pu(IV) with the fluoride ion in solutions of HClO<sub>4</sub> by the ion-exchange method", *Sov. Radiochem.*, Vol. 11, p. 94 (1969).
- 113 R. T. Chitnis, S. G. Talnikar, R. G. Bhogale, S. K. Patil: "Controlled-potential coulometric studies on fluoride complexing of plutonium(IV)", *J. Radioanal. Chem.*, Vol. 50, p. 53 (1979).
- 114 C. K. McLane: Complexed Ions of Plutonium. The Fluoride Complex Ions of Plutonium(IV), In: *The transuranium elements*, G. T. Seaborg, J. J. Katz, W. M. Manning (eds.), McGraw-Hill Book Co., New York(1949).
- 115 S. V. Bagawde, V. V. Ramakrishna, S. K. Patil: "Complexing of tetravalent plutonium in aqueous solutions", *J. Inorg. Nucl. Chem.*, Vol. 38, p. 1339(1976).
- 116 K. L. Nash, J. M. Cleveland: "The thermodynamics of plutonium(IV) complexation by fluoride and its effect on plutonium(IV) speciation in natural waters", *Radiochim. Acta*, Vol. 36, p. 129 (1984).
- 117 P. Klotz, A. Mukherji, S. Feldberg, L. Newman: "Thorium Fluoride Complexes. Determination of the Stability Constants Using the Fluoride Ion Activity Electrode", *Inorg. Chem.*, Vol. 10, p. 740 (1971).
- 118 B. Norén: "A Solvent Extraction and Potentiometric Study of Fluoride Complexes of Thorium(IV) and Uranium(IV)", *Acta Chem. Scand.*, Vol. 23, p. 931(1969).
- 119 E. W. Bauman: "Thermodynamic Parameters of Thorium-Fluoride Complexes from Measurements with the Fluoride-Selective Electrode at 5, 25 and 45 °C.", *J. Inorg. Nucl. Chem.*, Vol. 32, p. 3823 (1970).
- 120 A. R. Flemy, D. Rai, M. J. Mason: "Solid Phase Precipitates and Anionic Aqueous Thorium Fluoride Complexes in the Na-NH<sub>4</sub>-Th-F-H<sub>2</sub>O System to High Concentration", *Radiochim. Acta*, Vol. 62, p. 133 (1993).
- 121 R. M. Sawant, G. H. Rizvi, N. K. Chaudhuri, S. K. Patil: "Determination of the stability constant of Np(V) fluoride complex using a fluoride ion selective electrode", *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, Vol. 89, p. 373 (1985).
- 122 G. R. Choppin, L. F. Rao: "Complexation of pentavalent and hexavalent actinides by fluoride", *Radiochim. Acta*, 37, 143 (1984).
- 123 Y. Inoue, O. Tochiyama: "Studies of the complexes of Np(V) with inorganic ligands by solvent extraction with thenoyltrifluoroacetone and 1,10-phenanthroline. II. Fluoro, Sulfato, and Phosphato Complexes", *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, Vol. 58(2), p. 2228.(1985).
- 124 P. R. V. Rao, S. K. Patil: "Absorption spectra of Np(V) in aqueous solutions", *Radiochem. Radioanal. Lett.*, Vol. 36, p. 169(1978).
- 125 P. R. V. Rao, N. M. Gudi, S. V. Bagawde, S. K. Patil: "The complexing of Np(V) by some inorganic ligands", *J. Inorg. Nucl. Chem.*, Vol. 41, p. 235(1979).
- 126 R. M. Sawant, N. K. Chaudhuri, G. H. Rizvi, S. K. Patil: "Studies on fluoride complexing of hexavalent actinides using a fluoride ion selective electrode", *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, Vol. 91(1), p. 41 (1985).
- 127 V. N. Krylov, E. V. Komarov, M. F. Pushlenkov: "Complex formation of Np(VI) with the fluoride ion in solution of HClO<sub>4</sub>", *Sov. Radiochem.*, Vol. 10(6), p. 702 (1968).
- 128 M. Shiloh, Y. Marcus: *The Chemistry of Trivalent Neptunium, Plutonium Americium in Halide Solutions*. Israel Atomic Energy Commission, Soreq Research Establishment. April(1964).
- 129 M. Ward, G. R. Welch: "The Chloride Complexes of Trivalent Plutonium, Americium and

- Curium”, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, Vol. 2, p. 395(1956).
- 130 M. Shiloh, Y. Marcus: “A Spectrophotometric Study of Trivalent Actinide Complexes in Solution. II Neptunium and plutonium”, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, Vol. 28, p. 2725(1966).
- 131 B. S. Jensen, :Migration Phenomena of Radionuclides into the Geosphere, CEC Radioactive Wast Management Seies. Vol. 5, EUR-7676, Chur, Switzerland: Harwood Academic Publishers, 197(1982).
- 132 W. C. Waggner, R. W. Stoughton: “Chemistry of Thorium in Aqueous Solutions. II. Chloride Complexing as a Function of Ionic Strength”, *J. Phys. Chem.*, Vol. 56, p. 1(1952).
- 133 J. Sobkowski: “The oxidation-reduction potential of  $\text{UO}_2^{2+}$ - $\text{U}^{4+}$  system: II. The influence of  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  and of temperature on the oxidation potential of  $\text{UO}_2^{2+}$ - $\text{U}^{4+}$ ”, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, Vol. 23, p. 81(1961).
- 134 S. Ahrland, R. Larsson: “The complexity of uranium(IV) chloride, bromide, and thiocyanate”, *Acta Chem. Scand.*, Vol. 8, p. 137(1954).
- 135 R. A. Day, Jr., R. N. Wilhite, F. D. Hamilton: “Stability of complexes of uranium(IV) with chloride, sulfate and thiocyanate”, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 77, p. 3180(1955).
- 136 F. T. Bunus: “An ion exchange study of the uranium ( $\text{UO}_2^{2+}$  and  $\text{U}^{4+}$ ) complex species with  $\text{Cl}^-$  as ligand”, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, Vol. 36, p. 917(1974).
- 137 V. M. Vdovenko, G. A. Romanov, V. A. Shcherbakov: “Proton resonance study of complex formation of U(IV) with halide, sulfate, and perchlorate Ions”, *Sov. Radiochem.*, Vol. 5, p. 624(1963).
- 138 I. V. Shilin, V. K. Nazarov: “Complex formation of neptunium(IV) with nitrate and chloride ions”, *Sov. Radiochem.*, Vol. 8, p. 474(1966).
- 139 P. R. Danesi, R. Chiarizia, G. Scibona, G. D’Alessandro: “Stability constants of nitrate and chloride complexes of Np(IV), Np(V) and Np(VI) ions”, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, Vol. 33, p. 3503(1971).
- 140 Yu. A. Barbanel, L. P. Murav’eva: “Use of differential spectra to study equilibria in systems with several complexes. II. Lower chloride complexes of neptunium(IV)”, *Sov. Radiochem.*, Vol. 15, p. 221(1973).
- 141 S. W. Rabideau, H. D. Cowan: “Chloride complexing and disproportionation of Pu(IV) in hydrochloric acid”, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 77, p. 6145(1955).
- 142 J. C. Hindman: Complex Ions of Plutonium. The Chloride Complex Ions of Plutonium(IV). In: The transuranium elements. G. T. Seaborg, J. J. Katz, W. M. Manning (eds.), McGraw-Hill Book Co., New York. 405(1949).
- 143 I. Grenthe, B. Noren: “On the stability of nitrate and chloride complexes of plutonium(IV)”, *Acta Chem. Scand.*, Vol. 14, p. 2216(1960).
- 144 P. R. Danesi, F. Orlandini, G. Scibona: “Aqueous chemistry of actinide elements. Determination of the stability constant of nitrate, chloride and bromide complexes of Plutonium(IV)”, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, Vol. 28, p. 1047(1966).
- 145 O. L. Kabanova, P. N. Palei: “Redox Potentials of Plutonium in Acid Solutions of different Ionic Strengths”, *Russ. J. Inorg. Chem.*, Vol. 5, p. 15(1960).
- 146 V. Neck, T. Fanghänel, J. I. Kim, B. Kanellakopulos: “Thermodynamics of Neptunium(V) in Concentrated Salt Solutions: Chloride Complexation and Ion Interaction (Pitzer) Parameters for the  $\text{NpO}_2^+$  ion”, *Radiochim. Acta*, Vol. 69, p. 39(1995).
- 147 I. Gainar, K. W. Sykes: “The Spectra and Stability of Some Neptunium Complex Ions in Water nad Methanol”, *J. Chem Soc.*, p. 4452(1964).
- 148 S. Ahrland: “On the Complex Chemistry of the Uranyl Ion: VI. The Complexity of Uranyl Chloride, Bromide and Nitrate”, *Acta Chim. Scand.*, Vol. 5, p. 1271(1951).
- 149 R. A. Day, Jr., R. M. Powers: “Extraction of UrabyI Ion from some Aqueous Salt Solutions with 2-thenoyltrifluoroacetone”, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 76, p. 3895(1954).
- 150 E. W. Davies, C. B. Monk: “Spectrophotometric Studies of Electrolytic Dissociation: Part 4. Some Uranyl Salts in Water”, *Trans. Faraday Soc.*, Vol. 53, p. 442(1957).
- 151 J. D. Hefley, E. S. Amis: “A Spectrophotometric Study of the Complexes Formed Between Uranyl and Chloride Ions in Water and Water-Ethanol Solvents”, *J. Phys. Chem.*, Vol. 64, p. 816(1960).
- 152 V. Jedinakova: “Contributions to the Chemistry of Highly Concentrated Aqueous Electrolyte Solutions: 37. Densimetric Study of Complex Formation of the  $\text{UO}_2^{2+}$  Ion in Isomolar Series Perchlorate-Halide. Scientific Papers of the Institute of Chemical Technology”, Prague, Sbornik



- VSCHT Praha, Vol. B18, p. 113(1974).
- 153 H. Ohashi, T. Morozumi: "Electrometric Determination of Stability constants of Uranyl Chloride nad Uranyl Nitrate Complexes with pCl-Stat", *J. At. Energy Soc. Japan.*, Vol. 9(2), p. 65(1967).
- 154 H. F. Aly, A. A. Abdel-Rassoul, N. Zakareia: "Use of Zirconium Phosphate for stability Constant Determination of Uranium and Antimony Chlorocomplexes", *Z. Phys. Chem. (Frankfurt/Main)*, Vol. 94, p. 11(1975).
- 155 L. Bednarczyk, I. Fidelis: "Determination of Stability Constants of U(VI), Np(IV) and Pu(VI) with Chloride Ions by Extraction Chromatography", *J. Radioanal. Chem.*, Vol. 45, p. 325(1978).
- 156 S. P. Awasthi, M. Sundaresan: "Spectrophotometric and Calorimetric Study of Uranyl Cation/Chloride Anion System in Aqueous Solution", *Indian J. Chem.*, Vol. 20A, p. 378(1981).
- 157 N. S. Al-Niimi, A. G. Wain, H. A. Cl. McKay: "Stability Constants of Chloride and Nitrate Complexes of Neptunium(V) and Neptunium(VI)", *J. Inorg. Nucl. Chem.*, Vol. 32, p. 977(1970).
- 158 D. Cohen, J. C. Sullivan, J. C. Hindman: "Isotopic Exchange of Neptunium Ions in Solution. III. The Effect of Chloride nad Nitrate Ions on the Rate of the Np(V)-Np(VI) Exchange", *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 77, p. 4964(1955).
- 159 P. R. Danesi, R. Chiarizia, G. Scibona, G. D'Alessandro: "Re-evaluation of the Stability Constants of Np(V) and Np(VI) Chloride Complexes", *J. Inorg. Nucl. Chem.*, Vol. 36, p. 2396(1974).
- 160 T. W. Newton, F. B. Baker: "Chloride Complex Ions of Pu(VI)", *J. Phys. Chem.*, Vol. 61, p. 934(1957).
- 161 A. S. G. Mazumbar, C. K. Sivararamakrishnan: "A Study of the Nitrate and the Chloride Complexes of Plutonium(VI) by Solvent Extraction Technique Using TTA as the Chelating Agent", *J. Inorg. Nucl. Chem.*, Vol. 27, p. 2423(1965).
- 162 P. R. V. Rao, S. V. Bagawde, V. V. Ramakrishna, S. K. Patil: "Sulphate complexing of some trivalent actinides", *J. Inorg. Nucl. Chem.*, Vol. 40, p. 123(1978).
- 163 J. J. Fardy, J. M. Buchanan: "An Ion Exchange Study of the Sulfate complexes of Plutonium", *J. Inorg. Nucl. Chem.*, Vol. 38, p. 579(1976).
- 164 A. V. Stepanov, *Zh. Neorg. Khim.* **18**. 371(1973). *Russ. J. Inorg. Chem.* **18**. 194(1973).
- 165 A. Aziz, S. J. Lyle, S. J. Naqvi: "Chemical Equilibria in Americium and Curium Sulphate and Oxalate Systems and An Application of A Liquid Scintillation Counting Method", *J. Inorg. Nucl. Chem.*, Vol. 30, p. 1013(1968).
- 166 I. A. Lebdev, S. V. Perozhkov, G. N. Yakovlev: "Determination of the Composition and the Instability Constants of Oxalate, Nitrate and Sulfate Complexes of Am<sup>III</sup> and Cm<sup>III</sup> by the Method of Ion Exchange", *Radiokhimiya*, Vol. 2(5), p. 39(1960).
- 167 P. K. Khopkar, J. N. Mathur: "Complexing of Californium (III) and Other Trivalent Actinides by Inorganic Ligands", *J. Inorg. Nucl. Chem.*, Vol. 42, p. 109(1980).
- 167 Y. Xia, L. Rao, D. Rai, A. R. Felmy: "Solvent Extraction Study of Np(IV) Sulfate Complexation in Na<sup>+</sup>-Np<sup>4+</sup>-OH<sup>-</sup>-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>-ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> and Na<sup>+</sup>-Np<sup>4+</sup>-OH<sup>-</sup>-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>-Cl<sup>-</sup> Systems", *Radiochim. Acta*, Vol. 86, p. 33(1999).
- 168 G. R. Choppin, R. C. DeCarvalho: "Lanthanide and Actinide Sulfate complex. I. Determination of Stability Constant", *J. Inorg. Nucl. Chem.*, Vol. 29, p. 725(1967).
- 169 P. Paviet, Th. Fanghanel, R. Klenze, J. I. Kim: "Thermodynamics of Curium(III) in Concentrated Electrolyte Solutions Formation of Sulfate Complexes in NaCl/NaSO<sub>4</sub> Solutions", *Radiochim. Acta*, Vol. 74, p. 99(1996).
- 170 K. W. Sykes, B. L. Taylor: "Charge transfer spectra of neptunium ions in water", *Proc. 7th Int Conf. Coord. Chem.*, p. 31(1962).
- 171 J. Halperin, J. H. Oliver: "Sulfate complexation of Np(V) in aqueous solution", *Radiochim. Acta*, Vol. 37, p. 143(1984).
- 172 A. I. Moskvina, A. N. Poznyakov: "Coprecipitation study of complex formation by neptunium(V), plutonium(V), and americium(V) with the anions of various inorganic acids", *Russ. J. Inorg. Chem.*, Vol. 24, No. 9, p. 1357(1979).
- 173 E. N. Rizkalla, F. Nectoux, S. Dabos-Seignon, M. Pagés: "Complexation of Neptunium(V) by Halo<sup>-</sup> and Hydroxycarboxylate Ligands", *Radiochim. Acta*, Vol. 51, p. 113(1990).
- 174 K. A. Allen: "The Uranyl Sulfate Complexes from Tri-n-octylamine Extraction Equilibria", *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 80, p. 4133(1958).
- 175 S. Ahrland: "On the Complex Chemistry of the Uranyl Ion: V. The Complexity of Uranyl

- Sulfate”, *Acta Chem. Scand.*, Vol. 5, p. 1151(1951).
- 176 D. Banerjea, K. K. Tripathi: “Association of Uranium(VI) with Anions in Aqueous Perchloric Acid Medium”, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, Vol. 18, 199(1961).
- 177 R. M. Wallace: “Determination of Stability Constants by Donnan Membrane Equilibrium: The Uranyl Sulphate Complexes”, *J. Phys. Chem.*, Vol. 71(5), p. 1271(1967).
- 178 N. S. Al-Niaimi, A. G. Wain, H. A. Cl. McKay: “Stability Constants of Fluoride and Sulphate Complexes of Neptunium(V) and Neptunium(VI)”, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, Vol. 32, p. 2331(1970).
- 179 R. W. Stromatt, R. M. Peekema, F. A. Scott: “Formal oxidation potential of iron, plutonium and neptunium determined with a controlled potential coulometer”, Rep-58212 Hanford Atomic Products Operation, General Electric Co., Richland, WA(1958).
- 180 S. Ahrland, L. Brandt: “The Sulphate Complexes of Neptunyl(VI) and Comparison of the Strength of Corresponding Uranium and Neptunium Complexes in Aqueous Solution”, *Acta Chim. Scand.*, Vol. 22, p. 1579(1968).
- 181 H. Lahr, W. Knoch: “Bestimmung von Stabilitätskonstanten einiger Aktinidenkomplexe: II. Nitrat- und Chloridkomplexe von Uran, Neptunium, Plutonium, und Americium”, *Radiochim. Acta*, Vol. 13, p. 1(1970).
- 182 R. Chiarizia, P. R. Danesi: “Liquid Anion Exchange of Thiocyanate-Nitrate Actinide and Lanthanide Complexes”, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, Vol. 35, p. 3595(1973).
- 183 P. H. Tedesco, V. B. De Rumi, J. A. González-Quintana: “Ion Exchange Studies on Complexes Formation I. Thorium-Nitrate System”, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, Vol. 30, p. 987(1968).
- 184 V. V. Fomin, E. P. Maiorova: “Determination of Stability Constants of  $\text{Th}(\text{NO}_3)_x^{4-x}$  Ions by Means of Tributyl Phosphate Extraction”, *J. Inorg. Chem. USSR*, Vol. 1(8), p. 1703(1956).
- 185 B. I. Nabivanets, L. N. Kudritskaya: *Ukr. Khim. Zh.*, Vol. 30, p. 1007(1964).
- 186 H. A. C. MaKay, J. L. Woodhead: “A spectrophotometric study of the nitrate complexes of uranium(IV)”, *J. Chem. Soc.*, p. 717(1964).
- 187 N. P. Ermolaev, N. N. Krot: “Some data on the Behavior of uranium(IV) in nitric acid solutions”, *Sov. Radiochem.*, Vol. 4, p. 600(1962).
- 188 M. Guorong, Z. Liufang, Z. Chengfa: “Investigation of the redox potential  $\text{UO}_2^{2+}/\text{U}^{4+}$  and the complex formation between  $\text{U}^{4+}$  and  $\text{NO}_3^-$  in nitric acid”, *Radiochim. Acta*, Vol. 38, p. 145(1985).
- 189 C. L. Rao, S. A. Pai: “A Study of nitrate and sulphate complexes of Uranium(IV)”, *Radiochim. Acta*, Vol. 12, p. 135(1969).
- 190 A. I. Moskvina: “Complex formation of neptunium(IV) and plutonium(IV) in Nitrate Solution”, *Sov. Radiochem.*, Vol. 16, p. 405(1971).
- 191 N. Souka, R. Shabana, K. Farah: “Adsorption Behavior of Some Actinides on Zirconium Phosphate Stability Constant Determinations”, *J. Radioanal. Chem.*, Vol. 33, 215(1976).
- 192 T. S. Laxminarayanan, S. K. Patil, H. D. Sharma: “Stability constants of nitrate and sulphate complexes of plutonium(IV)”, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, Vol. 26, p. 1001(1964).
- 193 J. C. Hindman: *Complex Ions of Plutonium. The Nitrate Complex Ions of Plutonium(IV)*. In: *The transuranium elements*. G. T. Seaborg, J. J. Katz, W. M. Manning (eds.), McGraw-Hill Book Co., New York. 388(1949).
- 194 S. V. Bagawde, V. V. Ramakrishna S. K. Patil: “A study of Complexing of Pu(IV) with sulphate, fluoride and nitrate ions in Aqueous solutions”, *Radiochem. Radioanal. Letter*, Vol. 31(2), p. 65(1977).
- 195 R. H. Betts, R. K. Michels: “Ionic Association in Aqueous solutions of Uranyl Sulphate and Uranyl Nitrate”, *J. Chem. Soc.*, Vol. S58, p. 286(1949).
- 196 M. H. Brooker, C. H. Huang, J. Sylwestrowicz: “Raman Spectroscopic Studies of Aqueous Uranyl Nitrate and Perchlorate Systems”, *J. Inorg. Nucl.*, Vol. 42, p. 1015(1980).
- 197 M. D. Marcantonatos, M. Deschaux, F. Celardin: “Ground and Excited State Interaction Between Aqua-Uranyl(VI) and Nitrate”, *Chem. Phys. Lett.*, Vol. 69, p. 144(1980).
- 198 A. G. Rykov, G. N. Yakovlev: “Investigations of the Oxidation-Reduction Reactions of the Actinide Elements II. Kinetics of the Reaction between Neptunium(IV) and Neptunium(VI) in Nitrate Solution”, *Sov. Radiochem.*, Vol. 8, p. 26(1968).
- 199 M. E. Krevinskaya, Nikol'sky, B. H. Pozharsky, E. E. Zastenker: “The Properties of Nitric Acid Solutions of the Plutonium ion of the Plutonyl ion – I Hydrolysis of Plutonyl Hydrolysis of Plutonyl Nitrate”, *Sov. Radiochem.*, Vol. 1, p. 238(1959).
- 200 V. Ya. Vasil'evm N. N. Andreichuk, A. G. Rykokov: “Spectrophotometric Study of Complex Formation and Solvation of Actinide Ions X. Forms of Existence of Plutonium(VI) in Nitrate

- Solutions”, *Sov. Radiochem.*, Vol. 17, p. 24(1975).
- 201 G. R. Choppin, E. N. Rizkalla: Solution Chemistry of Actinides and Lanthanides, In: *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths* (Gschneidner Jr., K. A., Eyring, L. eds.). Vol. 18(Chap.128), North-Holland, Amsterdam, 1994, p. 559.

Table 2-1. Experimental data from the solubility measurement of  $\text{UO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ .<sup>a</sup>

<i>I</i> =0.5 M					
Period:	2 weeks		4weeks		8weeks
pH <sub>c</sub>	[U] (M)	pH <sub>c</sub>	[U] (M)	pH <sub>c</sub>	[U] (M)
12.90	8.03E-7	12.61	1.40E-7	12.02	2.81E-8
13.05	1.26E-6	12.90	6.83E-7	12.21	1.04E-7
13.14	2.42E-6	13.41	3.38E-8	12.24	5.32E-8
13.26	3.63E-6			12.26	1.55E-8
13.31	2.55E-6			12.36	2.59E-8
13.41	5.59E-6			12.43	7.00E-8
13.49	4.71E-6			12.56	2.98E-8
13.58	8.48E-6			12.61	2.15E-8
13.66	1.21E-5			12.90	4.75E-7
13.71	1.50E-5			13.41	3.98E-8

<i>I</i> =1.0 M					
Period:	2 weeks		4weeks		8weeks
pH <sub>c</sub>	[U] (M)	pH <sub>c</sub>	[U] (M)	pH <sub>c</sub>	[U] (M)
13.44	3.80E-6	13.41	1.31E-6	13.41	2.05E-6
13.53	6.66E-6	13.49	2.28E-6	13.49	2.07E-6
13.56	1.09E-5	13.53	1.05E-6	13.53	5.90E-6
13.61	2.72E-6	13.56	3.21E-6	13.56	1.17E-6
13.66	5.08E-6	13.61	1.62E-6	13.61	2.43E-7
13.68	5.87E-6	13.63	3.51E-6	13.63	3.62E-6
13.68	6.17E-6	13.68	3.01E-6	13.68	1.93E-6
13.85	1.84E-5	13.85	4.08E-6	13.86	1.27E-5
13.88	8.92E-6	13.86	1.21E-5	13.86	1.88E-6
13.95	8.59E-6	13.91	9.36E-6	13.91	1.50E-5

<i>I</i> =2.0 M					
Period:	4 weeks				
pH <sub>c</sub>	[U] (M)	pH <sub>c</sub>	[U] (M)	pH <sub>c</sub>	[U] (M)
13.27	4.95E-8	13.75	1.86E-7	13.91	3.82E-7
13.32	4.06E-8	13.81	3.03E-7	14.07	8.32E-7
13.46	5.08E-8	13.86	2.51E-7	14.15	1.15E-6
13.58	9.72E-8				

<sup>a</sup> pH<sub>c</sub> is within ± 0.04 and [U] is ± 3%.

Table 2-2. Hydrolysis Constants of U(IV).

	$I$	$\log \beta_5$	$\log \beta_6$
This work	0.5	$44.57 \pm 0.39$	$45.94 \pm 0.23$
	1.0	$44.83 \pm 0.39$	$45.32 \pm 0.24$
	2.0	$43.98 \pm 0.21$	$44.63 \pm 0.08$
	0	$48.02 \pm 0.39$	$49.11 \pm 0.31$
Gayer et al. [27]	-	$<50.16^*$	
Ryan et al. [4]	-	$<47.30^{**}$	
Rai et al. [28]	0	$<45.9$	

\* Obtained from the experimental data by taking the solubility product of  $\log K_{sp}^0 = -53.93 \pm 0.20$  [8] without ionic strength correction.

\*\*Obtained from the reported equilibrium constant of  $<2 \times 10^{-23}$  for  $U^{4+} + 5 H_2O \leftrightarrow U(OH)_5^- + 5 H^+$  without ionic strength correction.

Table 3-1. Selected hydrolysis constants of actinide ions.

valency	species	$\epsilon^a$	number of data	$\log \beta_n^o$			References for averaged value
				averaged value [17]	calculated value [17]	evaluated by NEA-TDB [3]	
An(III)	NpOH <sup>2+</sup>	0.39	1	7.18	7.18	7.20 ± 0.30	29
	PuOH <sup>2+</sup>	0.39	7	8.51 ± 1.66	8.51	7.10 ± 0.30	30-36
	AmOH <sup>2+</sup>	0.39	1 <sup>b</sup>	7.60 ± 0.70	7.24	6.80 ± 0.50	37
	CmOH <sup>2+</sup>	0.39	7	8.79 ± 1.88	8.57		33, 37-41
	BkOH <sup>2+</sup>	0.39	1	8.74	8.74		36
	CfOH <sup>2+</sup>	0.39	2	9.22 ± 0.53	9.22		36, 42
	EsOH <sup>2+</sup>	0.39	1	9.50	9.50		42
	FmOH <sup>2+</sup>	0.39	1	10.84	10.84		42
	Am(OH) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	0.17	1 <sup>b</sup>	13.90 ± 0.60	13.21	12.90 ± 0.70	37
	Cm(OH) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	0.17	2	15.76 ± 4.90	15.87		38, 40
Am(OH) <sub>3</sub>	-	1 <sup>b</sup>	16.30 ± 0.50	16.88	15.80 ± 0.50	37	
An(IV)	ThOH <sup>3+</sup>	0.48	15	11.27 ± 1.14	12.56		6, 7, 43-52
	PaOH <sup>3+</sup>	0.48	3	14.83 ± 0.03	15.85		6, 35
	UOH <sup>3+</sup>	0.48	1 <sup>b</sup>	13.46 ± 0.06	15.03	13.46 ± 0.06	7
	NpOH <sup>3+</sup>	0.48	5	13.26 ± 1.00	14.97	14.55 ± 0.20	6, 53-55
	PuOH <sup>3+</sup>	0.48	15	13.38 ± 0.51	14.61	14.60 ± 0.20	6, 56-66
	Th(OH) <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	0.39	9	22.43 ± 1.74	23.84		6, 35, 43, 46, 51, 52
	Pa(OH) <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	0.39	3	28.51 ± 0.91	30.40		6, 35
	U(OH) <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	0.39	1	26.12	28.74		67
	Np(OH) <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	0.39	2	28.79 ± 1.48	28.61	28.35 ± 0.30	54, 68
	Pu(OH) <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	0.39	5	27.46 ± 1.65	27.90	28.60 ± 0.30	6, 56-58, 65
	Th(OH) <sub>3</sub> <sup>+</sup>	0.17	5	33.41 ± 4.18	32.76		46, 51, 59
	Pa(OH) <sub>3</sub> <sup>+</sup>	0.17	1	42.44	42.56		35
	U(OH) <sub>3</sub> <sup>+</sup>	0.17	1	43.69	40.06		69
	Pu(OH) <sub>3</sub> <sup>+</sup>	0.17	5	38.90 ± 2.03	38.75	39.70 ± 0.40	6, 56-58, 65
	Th(OH) <sub>4</sub>	-	7	40.94 ± 4.65	40.40		6, 46, 48, 51, 52, 70
	Pa(OH) <sub>4</sub>	-	2	54.71 ± 2.67	53.42		6, 35
	U(OH) <sub>4</sub>	-	1	53.63	50.06	46.00 ± 1.40	69
	Np(OH) <sub>4</sub>	-	1	50.09	49.75	47.70 ± 1.10	52
	Pu(OH) <sub>4</sub>	-	6	48.68 ± 2.78	48.27	47.50 ± 0.50	6, 56, 58, 65, 71
U(OH) <sub>5</sub> <sup>-</sup>	-0.09	1	54.00	57.67		6,	
An(V)	PaO <sub>2</sub> OH	-	1	9.50	9.50		6,
	NpO <sub>2</sub> OH	-	12	4.45 ± 0.97	3.32	2.70 ± 0.70	6, 68, 72-78
	PuO <sub>2</sub> OH	-	4	4.31 ± 0.03	4.31		6, 31, 78, 79
	AmO <sub>2</sub> OH	-	2	1.27 ± 0.42	1.27		80, 81
	NpO <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> <sup>-</sup>	-0.09	2	4.67 ± 0.30	5.24	4.40 ± 0.50	73, 74
An(VI)	UO <sub>2</sub> OH <sup>+</sup>	-0.06	1 <sup>b</sup>	8.80 ± 0.30	8.74	8.75 ± 0.24	7
	NpO <sub>2</sub> OH <sup>+</sup>	-0.06	2	9.13 ± 0.39	8.51	8.90 ± 0.40	6, 82
	PuO <sub>2</sub> OH <sup>+</sup>	-0.06	8	9.05 ± 0.97	8.47	8.50 ± 0.50	6, 31, 57, 83-87
	UO <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub>					15.85 ± 0.07	
	PuO <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub>	-	6	16.81 ± 2.17	15.51		31, 57, 83-87
	UO <sub>2</sub> (OH) <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-0.09	2 <sup>c</sup>	21.97 ± 1.17	20.83	21.75 ± 0.42	7, 88
	NpO <sub>2</sub> (OH) <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-0.09	1	20.00	20.20		89
	PuO <sub>2</sub> (OH) <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-0.09	5	18.90 ± 1.90	19.96		31, 57, 83-88
	UO <sub>2</sub> (OH) <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-0.13 <sup>c</sup>	2	23.30 ± 0.40	24.17	23.60 ± 0.68	7, 88
	(UO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH <sup>3+</sup>					11.30 ± 1.00	
	(UO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> <sup>2+</sup>					22.38 ± 0.04	
	(NpO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> <sup>2+</sup>					21.73 ± 0.21	
	(PuO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> <sup>2+</sup>					20.50 ± 1.00	
(UO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (OH) <sub>4</sub> <sup>2+</sup>					44.10 ± 0.30		

$(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$	$54.45 \pm 0.12$
$(\text{NpO}_2)_3(\text{OH})_7^-$	$52.88 \pm 0.22$
$(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_7^-$	$65.80 \pm 0.80$
$(\text{UO}_2)_4(\text{OH})_7^+$	$76.10 \pm 1.00$

---

<sup>a</sup>Values taken or estimated from the NEA Thermochemical Data Base project[37,7] unless indicated otherwise.

<sup>b</sup>Values taken from the NEA Thermochemical Data Base project[37,7].

<sup>c</sup>Recently obtained value[88].

Table 3-2. Selected equilibrium constants of actinide ions complexes with  $\text{CO}_3^{2-}$ .

valency	species	$\epsilon^a$	number of data	Log $\beta_n^0$		evaluated by NEA-TDB [3]	References for averaged value
				averaged value [18]	calculated value [18]		
An(III)	$\text{AmCO}_3^+$	0.17	1	7.80	7.53	$8.00 \pm 0.40$	37
	$\text{CmCO}_3^+$	0.17	1	7.94	6.88		90
	$\text{Am}(\text{CO}_3)_2^-$	- 0.05	1	12.3	13.04	$12.90 \pm 0.60$	37
	$\text{Cm}(\text{CO}_3)_2^-$	- 0.05	1	11.31	11.73		90
	$\text{Am}(\text{CO}_3)_3^{3-}$	- 0.15	1	15.2	14.80	$15.00 \pm 1.00$	37
	$\text{Cm}(\text{CO}_3)_3^{3-}$	- 0.15	1	12.74	12.82		90
An(IV)	$\text{U}(\text{CO}_3)_4^{4-}$	- 0.09	1	35.12	34.50	$35.12 \pm 0.93$	7
	$\text{Pu}(\text{CO}_3)_4^{4-}$	- 0.09	1	34.3	34.02	$37.00 \pm 1.10$	91
	$\text{Th}(\text{CO}_3)_5^{6-}$	- 0.3	1	32.33	32.33		92
	$\text{U}(\text{CO}_3)_5^{6-}$	- 0.3	1	34.0	34.50	$34.00 \pm 0.90$	7
	$\text{Np}(\text{CO}_3)_5^{6-}$	- 0.3	1	33.37	33.37		93
	$\text{Pu}(\text{CO}_3)_5^{6-}$	- 0.3	2	33.59	33.81	$35.65 \pm 1.13$	91, 94
An (V)	$\text{NpO}_2 \text{CO}_3^-$	- 0.5	10	4.94	4.75	$4.962 \pm 0.061$	75, 77, 95-99
	$\text{PuO}_2 \text{CO}_3^-$	- 0.5	1	5.12	5.12	$5.12 \pm 0.14$	79
	$\text{AmO}_2 \text{CO}_3^-$					$5.10 \pm 0.50$	
	$\text{NpO}_2 (\text{CO}_3)_2^{3-}$	- 0.15	8	6.77	6.77	$6.534 \pm 0.103$	75, 77, 96-99
	$\text{AmO}_2 (\text{CO}_3)_2^{3-}$					$6.70 \pm 0.80$	
	$\text{UO}_2 (\text{CO}_3)_3^{5-}$					$6.95 \pm 0.36$	
	$\text{NpO}_2 (\text{CO}_3)_3^{5-}$	- 0.62	5	5.10	4.97	$5.500 \pm 0.151$	75, 96, 97, 99
	$\text{PuO}_2 (\text{CO}_3)_3^{5-}$					$5.025 \pm 0.920$	
An (VI)	$\text{UO}_2 \text{CO}_3$	0	1	9.68	10.08	$9.94 \pm 0.03$	7
	$\text{NpO}_2 \text{CO}_3$					$9.32 \pm 0.61$	
	$\text{PuO}_2 \text{CO}_3$	0	3	10.27	8.96	$9.50 \pm 0.50$	100-102
	$\text{UO}_2 (\text{CO}_3)_2^{2-}$	- 0.02	1	16.94	17.74	$16.61 \pm 0.09$	7
	$\text{NpO}_2 (\text{CO}_3)_2^{2-}$	- 0.02	2	14.2	14.20	$16.516 \pm 0.729$	103
	$\text{PuO}_2 (\text{CO}_3)_2^{2-}$	- 0.02	3	14.70	15.49	$14.70 \pm 0.50$	100-102
	$\text{UO}_2 (\text{CO}_3)_3^{4-}$	- 0.01	1	21.60	20.93	$21.84 \pm 0.04$	7
	$\text{PuO}_2 (\text{CO}_3)_3^{4-}$	- 0.01	2	17.60	17.51	$18.00 \pm 0.50$	101, 102



Table 3-3. Selected equilibrium constants of actinide ions complexes with F<sup>-</sup>.

valency	species	$\varepsilon^a$	number of data	Log $\beta_n^0$		evaluated by NEA-TDB [3]	References for averaged value
				averaged value [18]	calculated value [18]		
An(III)	AmF <sup>2+</sup>	0.39	1	3.40	3.38	3.40 ± 0.40	37
	AmF <sub>2</sub> <sup>+</sup>	0.17	1	5.80	5.81	5.80 ± 0.20	37
An(IV)	ThF <sup>3+</sup>	0.48	9	8.45	7.67		104-106
	UF <sup>3+</sup>	0.48	4	9.28	8.18	9.42 ± 0.51	7
	NpF <sup>3+</sup>	0.48	6	8.64	8.64	8.96 ± 0.14	107-111
	PuF <sup>3+</sup>	0.48	7	8.32	8.68	8.84 ± 0.10	108, 112-116
	ThF <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	0.3	7	15.53	14.39		104-106, 108, 117-119
	UF <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	0.3	3	16.23	15.39	16.56 ± 0.71	7
	NpF <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	0.3	5	15.94	16.30	15.70 ± 0.30	107, 108, 110, 111
	PuF <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	0.3	4	15.97	16.38	15.70 ± 0.20	108
	ThF <sub>3</sub> <sup>+</sup>	0.1	5	20.25	19.33		108, 110, 113, 116
	UF <sub>3</sub> <sup>+</sup>	0.1	3	21.60	20.79	21.89 ± 0.83	106, 108, 111, 117, 119
	NpF <sub>3</sub> <sup>+</sup>	0.1	2	21.87	22.15		7
	PuF <sub>3</sub> <sup>+</sup>	0.1	1	21.81	22.26		108, 111
	ThF <sub>4</sub>	0	3	24.17	23.31		108, 119, 120
	UF <sub>4</sub>	0	1	25.60	25.22	26.34 ± 0.96	7
	NpF <sub>4</sub>	0	2	27.41	27.02		108, 111
	PuF <sub>4</sub>	0	1	27.80	27.16		108
	ThF <sub>5</sub> <sup>-</sup>	0	1	24.76	25.52		120
	UF <sub>5</sub> <sup>-</sup>	0	1	27.01	27.85	27.73 ± 0.74	7
	ThF <sub>6</sub> <sup>2-</sup>	-	1	25.56	26.76		120
	UF <sub>6</sub> <sup>2-</sup>	-	1	29.08	29.51		7
An (V)	NpO <sub>2</sub> F	0	7	1.43	1.49	1.20 ± 0.30	121-125
	NpO <sub>2</sub> F <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0	1	2.18	2.15		123
An (VI)	UO <sub>2</sub> F <sup>+</sup>	0.29	6	5.09	4.91	5.16 ± 0.06	7
	UO <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	0	6	8.62	8.80	8.83 ± 0.08	7
	UO <sub>2</sub> F <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0	1	10.90	10.78	10.90 ± 0.10	7
	UO <sub>2</sub> F <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	- 0.08	3	11.70	11.74	11.84 ± 0.11	7
	NpO <sub>2</sub> F <sup>+</sup>	0.29	5	5.11	4.52	4.57 ± 0.07	122, 126, 127
	NpO <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	0	2	7.55	8.02	7.60 ± 0.08	122, 126, 127
	NpO <sub>2</sub> F <sub>3</sub> <sup>-</sup>	- 0.08	2	9.72	9.60		122, 126, 127
	PuO <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	0	2	7.28	7.58	7.25 ± 0.45	122
	PuO <sub>2</sub> F <sub>3</sub> <sup>-</sup>	- 0.08	2	9.02	8.93		122
	PuO <sub>2</sub> F <sup>+</sup>	0.29	3	4.61	4.30	4.56 ± 0.20	122, 126

Table 3-4. Selected equilibrium constants of actinide ions complexes with Cl<sup>-</sup>.

valency	species	$\epsilon^a$	number of data	Log $\beta_n^\circ$			References for averaged value
				averaged value [1]	calculated value [1]	evaluated by NEA-TDB [3]	
An(III)	NpCl <sup>2+</sup>	0.39	1	- 1.67	- 0.61		128
	PuCl <sup>2+</sup>	0.39	4	0.57	- 0.86		129, 130
	AmCl <sup>2+</sup>	0.39	1	1.05	1.05	0.24 ± 0.03	37
	CmCl <sup>2+</sup>	0.39	2	1.16	1.16		129, 131
	NpCl <sub>2</sub> <sup>+</sup>	0.39	1	- 1.30	- 1.83		128
	PuCl <sub>2</sub> <sup>+</sup>	0.39	1	- 3.03	- 2.32		130
	AmCl <sub>2</sub> <sup>+</sup>					-0.74 ± 0.05	
An(IV)	ThCl <sup>3+</sup>	0.49	10	1.25	1.34		48, 104, 105, 107, 132
	UCl <sup>3+</sup>	0.49	14	1.40	1.47	1.72 ± 0.13	59, 133-137
	NpCl <sup>3+</sup>	0.49	6	1.25	1.59	1.50 ± 0.30	107, 138-140
	PuCl <sup>3+</sup>	0.49	8	1.00	1.14	1.80 ± 0.30	60, 115, 141-145
	ThCl <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	0.39	6	1.22	2.07		48, 104, 107, 132
	UCl <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	0.39	2	2.35	2.31		135
	NpCl <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	0.39	5	2.28	2.56		107, 138-140
	PuCl <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	0.39	4	1.48	1.65		115, 143-145
	ThCl <sub>3</sub> <sup>+</sup>	0.1	5	0.65	1.43		48, 104, 132
	NpCl <sub>3</sub> <sup>+</sup>	0.1	1	2.44	2.13		138
	PuCl <sub>3</sub> <sup>+</sup>	0.1	2	0.92	0.76		144, 145
	ThCl <sub>4</sub>	0	3	- 0.11	0.18		48, 104, 132
	ThCl <sub>5</sub> <sup>-</sup>	-0.08	1	- 1.33	- 2.44		48, 104, 132
An (V)	NpO <sub>2</sub> Cl	0	8	- 0.88	- 0.33		125, 139, 146, 147
	NpO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0	4	- 1.02	- 1.29		139, 146
An (VI)	UO <sub>2</sub> Cl <sup>+</sup>	0.29	25	0.74	0.17	0.17 ± 0.02	136, 148-156
	NpO <sub>2</sub> Cl <sup>+</sup>	0.29	7	0.15	0.03	0.40 ± 0.17	139, 155, 157-159
	PuO <sub>2</sub> Cl <sup>+</sup>	0.29	4	- 0.49	- 0.19	0.23 ± 0.03	60, 155, 160, 161
	UO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	0	4	- 0.69	- 0.30	-1.10 ± 0.40	155, 156
	NpO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	0	2	- 0.63	- 0.57		155, 158
	PuO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	0	4	- 0.41	- 0.26	-1.15 ± 0.30	60, 155, 160, 161
	UO <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0	1	- 2.17	- 2.25		156

Table 3-5. Selected equilibrium constants of actinide ions complexes with  $\text{SO}_4^{2-}$ .

valency	species	$\varepsilon^a$	number of data	Log $\beta_n^\circ$			References for averaged value
				averaged value [1]	calculated value [1]	evaluated by NEA-TDB [3]	
An(III)	$\text{PuSO}_4^+$	0.22	6	2.61	2.43	$3.91 \pm 0.61$	32, 162, 163
	$\text{AmSO}_4^+$	0.22	1	3.85	3.11	$3.30 \pm 0.15$	37
	$\text{CmSO}_4^+$	0.22	9	2.60	2.12		162, 164-169
	$\text{Pu}(\text{SO}_4)_2^-$	- 0.05	5	4.46	4.42	$5.70 \pm 0.77$	32, 162, 163
	$\text{Am}(\text{SO}_4)_2^-$	- 0.05	1	5.40	5.77	$3.70 \pm 0.15$	37
	$\text{Cm}(\text{SO}_4)_2^-$	- 0.05	7	3.55	3.79		162, 165, 167-169
An(IV)	$\text{USO}_4^{2+}$	0.3	1	2.57	2.56	$6.58 \pm 0.19$	137
	$\text{NpSO}_4^{2+}$	0.3	2	6.51	6.16	$6.85 \pm 0.16$	167, 170
	$\text{PuSO}_4^{2+}$	0.3	1	4.80	5.56	$6.89 \pm 0.23$	60
	$\text{U}(\text{SO}_4)_2$					$10.21 \pm 0.20$	
	$\text{Np}(\text{SO}_4)_2$	0.3	1	11.70	11.87	$11.05 \pm 0.27$	167
	$\text{Pu}(\text{SO}_4)_2$					$11.14 \pm 0.34$	
An (V)	$\text{NpO}_2\text{SO}_4^-$	0	7	0.44	1.38	$0.44 \pm 0.27$	123, 125, 171-173
An (VI)	$\text{UO}_2\text{SO}_4$	0	9	2.39	2.00	$4.14 \pm 0.07$	149, 150, 174-177
	$\text{NpO}_2\text{SO}_4$	0	8	2.32	2.32	$3.28 \pm 0.06$	170, 178-180
	$\text{PuO}_2\text{SO}_4$	0	1	3.36	2.33	$3.38 \pm 0.20$	180
	$\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}$	- 0.12	6	3.53	3.51	$3.02 \pm 0.38$	149, 150, 174-176
	$\text{NpO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}$					$4.70 \pm 0.10$	
	$\text{PuO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}$					$4.40 \pm 0.20$	
	$\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3^{4-}$	- 0.12	1	3.98	4.12		175

Table 3-6. Selected equilibrium constants of actinide ions complexes with  $\text{NO}_3^-$ .

valency	species	$\epsilon^a$	number of data	Log $\beta_n^\circ$		evaluated by NEA-TDB [3]	References for averaged value
				averaged value [1]	calculated value [1]		
An(III)	$\text{PuNO}_3^{2+}$	0.39	1	1.79	0.44		181
	$\text{AmNO}_3^{2+}$	0.39	1	1.33	1.33	$1.33 \pm 0.20$	37
	$\text{CmNO}_3^{2+}$	0.39	3	1.36	0.96		166, 167, 182
	$\text{Pu}(\text{NO}_3)_2^+$	0.39	1	1.54	0.36		181
	$\text{Cm}(\text{NO}_3)_2^+$	0.39	1	1.19	1.39		167
	$\text{Pu}(\text{NO}_3)_3$	0	1	-2.07	-0.84		181
An(IV)	$\text{ThNO}_3^{3+}$	0.49	5	1.72	1.56		104, 105, 183-185
	$\text{UNO}_3^{3+}$	0.49	12	1.14	1.54	$1.47 \pm 0.13$	181, 186-189
	$\text{NpNO}_3^{3+}$	0.49	8	1.15	1.44	$1.90 \pm 0.15$	138, 139, 181, 190
	$\text{PuNO}_3^{3+}$	0.49	13	1.64	1.44	$1.95 \pm 0.15$	60, 115, 143, 144, 181, 190-194
	$\text{Th}(\text{NO}_3)_2^{2+}$	0.39	4	2.71	2.60		104, 183-185
	$\text{U}(\text{NO}_3)_2^{2+}$	0.39	11	2.30	2.54	$2.30 \pm 0.35$	181, 186-188
	$\text{Np}(\text{NO}_3)_2^{2+}$	0.39	6	2.19	2.36		138, 139, 181, 190
	$\text{Pu}(\text{NO}_3)_2^{2+}$	0.39	10	2.91	2.35		115, 143, 144, 181, 190, 192, 194
	$\text{Th}(\text{NO}_3)_3^+$	0.1	3	2.54	2.49		183-185
	$\text{U}(\text{NO}_3)_3^+$	0.1	7	2.84	2.38		181, 187, 188
	$\text{Np}(\text{NO}_3)_3^+$	0.1	4	1.95	2.09		138, 181, 190
	$\text{Pu}(\text{NO}_3)_3^+$	0.1	6	2.23	2.07		143, 144, 192
	$\text{Th}(\text{NO}_3)_4$	0	2	1.58	1.86		184, 185
	$\text{U}(\text{NO}_3)_4$	0	7	1.57	1.69		181, 187, 188
	$\text{Np}(\text{NO}_3)_4$	0	3	1.57	1.30		181, 190
	$\text{Pu}(\text{NO}_3)_4$	0	3	0.82	1.27		181, 192
	$\text{Th}(\text{NO}_3)_5^-$	-0.08	1	-1.33	0.08		185
	$\text{Th}(\text{NO}_3)_6^{2-}$	-0.08	1	-0.96	-2.23		185
	An (V)	$\text{NpO}_2(\text{NO}_3)$	0	4	-1.35	-0.91	
$\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_2^-$		0	1	-2.14	-2.36		139
An (VI)	$\text{UO}_2 \text{NO}_3^-$	0.29	9	-0.30	-1.45	$0.30 \pm 0.15$	148, 149, 153, 181, 195-197
	$\text{NpO}_2 \text{NO}_3^-$	0.29	7	-0.40	-1.08		139, 157, 181, 198
	$\text{PuO}_2 \text{NO}_3^-$	0.29	3	0.35	0.16		161, 181, 199
	$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$	0	1	-4.01	-3.44		181
	$\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_2$	0	1	-3.06	-2.72		181
	$\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_2$	0	3	-0.31	-0.22		181, 199, 200

Table 4-1. Selected Data Set

Species	Hydrolysis constant	Evaluated by NEA-TDB [3]	Selected	[Refs.]	Calculated
Am(III)	$\log\beta_1^0$	$6.80 \pm 0.50$	$6.80 \pm 0.50$	[3]	7.51
	$\log\beta_2^0$	$12.90 \pm 0.70$	$12.90 \pm 0.70$	[3]	12.78
	$\log\beta_3^0$	$15.80 \pm 0.50$	-		16.49
	$\log\beta_4^0$	-	-		17.97
	$\log\beta_5^0$	-	-		14.70
	$\log\beta_6^0$	-	-		9.20
Th(IV)	$\log\beta_1^0$	-	$11.9 \pm 0.2$	[25]	12.03
	$\log\beta_2^0$	-	$21.4 \pm 0.2$	[25]	21.80
	$\log\beta_3^0$	-	30.6	[25]	29.99
	$\log\beta_4^0$	-	-		35.92
	$\log\beta_5^0$	-	-		37.06
	$\log\beta_6^0$	-	-		35.94
U(IV)	$\log\beta_1^0$	$13.46 \pm 0.06$	$13.71 \pm 0.31$	[8]	14.30
	$\log\beta_2^0$	-	$26.12 \pm 0.21$	[8]	26.31
	$\log\beta_3^0$	-	$36.85 \pm 0.36$	[8]	36.71
	$\log\beta_4^0$	$46.00 \pm 1.40$	-		44.82
	$\log\beta_5^0$	-	$48.02 \pm 0.39$	[26]	48.05
	$\log\beta_6^0$	-	$49.11 \pm 0.31$	[26]	48.99
Np(IV)	$\log\beta_1^0$	$14.55 \pm 0.20$	-		14.42
	$\log\beta_2^0$	$28.35 \pm 0.30$	-		26.53
	$\log\beta_3^0$	-	-		37.02
	$\log\beta_4^0$	$47.70 \pm 1.10$	-		45.19
	$\log\beta_5^0$	-	-		48.45
	$\log\beta_6^0$	-	-		49.39
Pu(IV)	$\log\beta_1^0$	$14.60 \pm 0.20$	-		14.48
	$\log\beta_2^0$	$28.60 \pm 0.30$	-		26.64
	$\log\beta_3^0$	$39.70 \pm 0.40$	-		37.17
	$\log\beta_4^0$	$47.50 \pm 0.50$	-		45.37
	$\log\beta_5^0$	-	-		48.65
	$\log\beta_6^0$	-	-		49.60

Table 4-2. Parameter values used and obtained in the analysis.

	Ionic radius (nm)	[Refs.]	Effective charge
H <sub>2</sub> O	1.38	[23, 24]	$-0.25 \pm 0.03$
Am(III)	1.106	[201]	+3*
Th(IV)	1.08	[21]	+4*
U(IV)	1.05	[21]	$+4.46 \pm 0.04$
Np(IV)	1.02	[21]	+4.46*
Pu(IV)	1.01	[21]	+4.46*
Dielectric constant:	12.10 $\pm$ 1.20 (for ligands holding central actinide ion between themselves)		
	16.49 $\pm$ 1.73 (for others)		

\* Hold in the analysis.

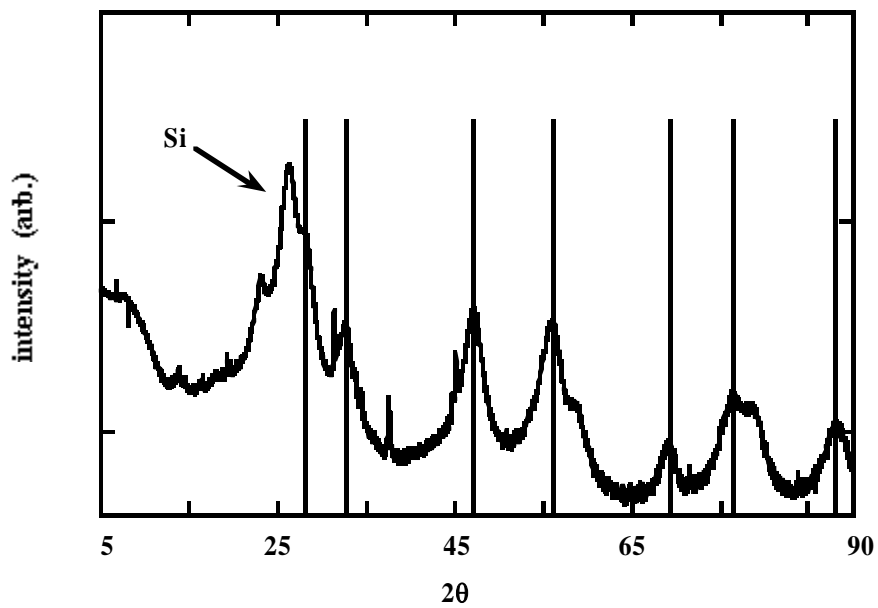


Fig.2-1 X-ray powder diffraction spectrum of the solid compound compared with the data of  $\text{UO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ .

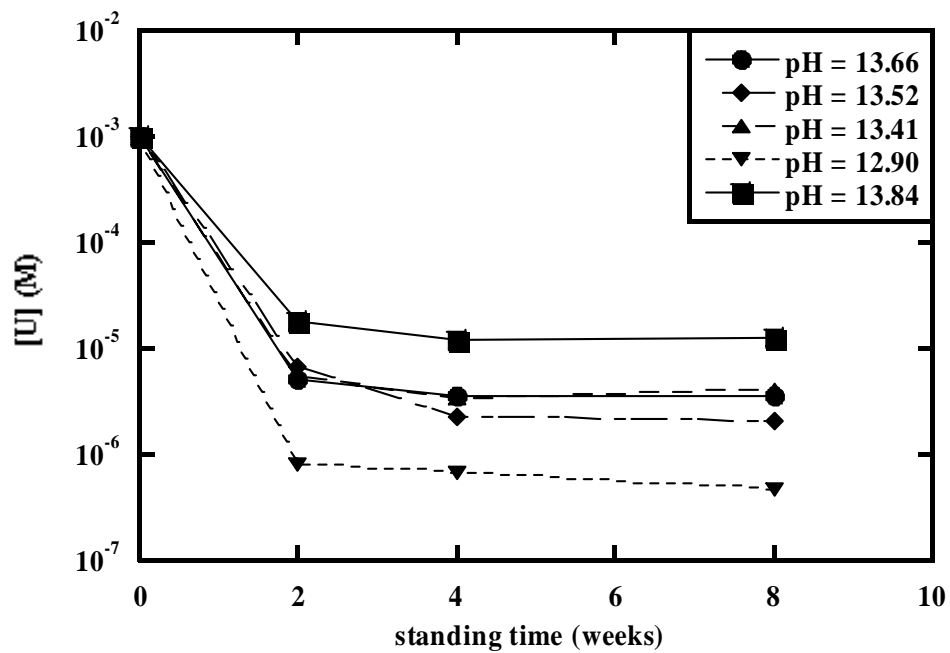


Fig.2-2 Time dependence of U(IV) concentrations.

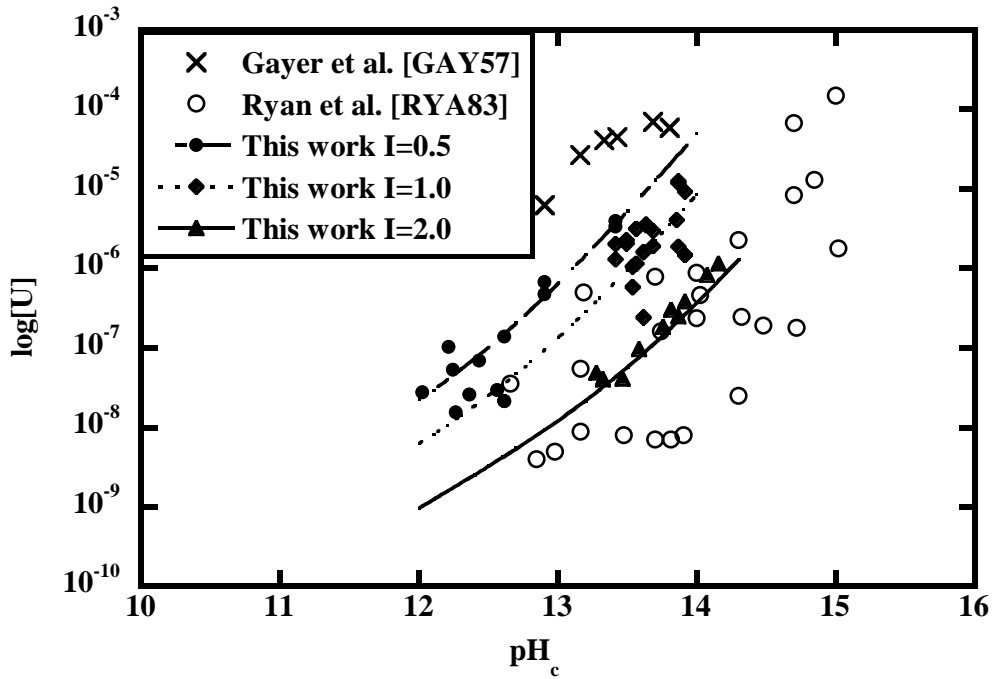


Fig.2-3 Results of solubility measurement of U(IV). Marks are experimental and curves are the least-squares fitting of the data to Eqs. (2-4) and (2-7).

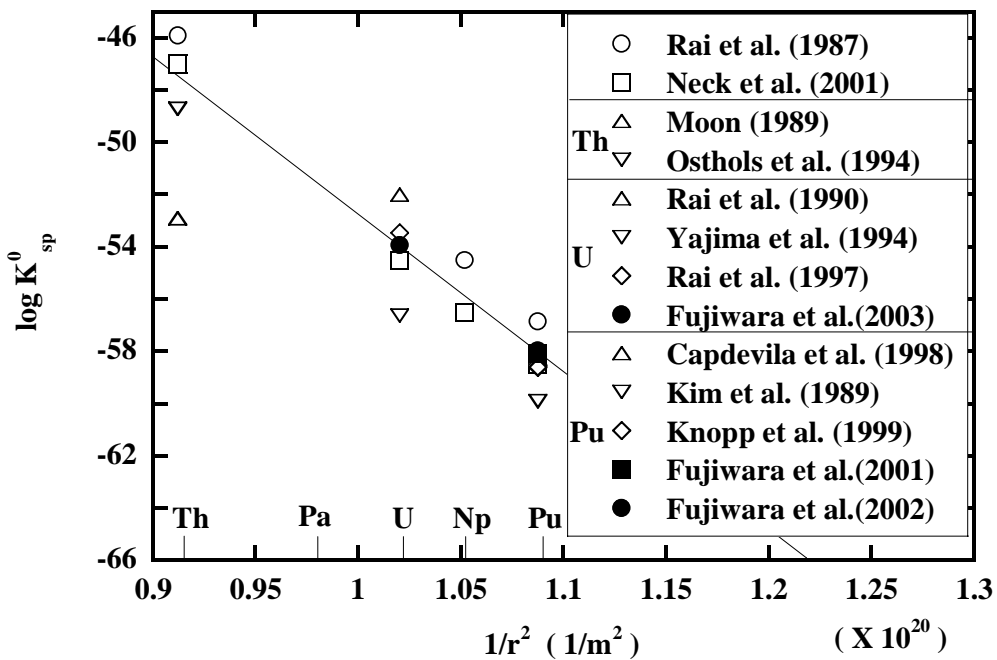


Fig. 3-1 Variation of solubility product values of tetraivalent actinide hydroxous oxides. Line represents the least squares-fit of our data, giving  $\log K_{sp}^0 = -54.85$  for  $NpO_2 \cdot xH_2O$ .

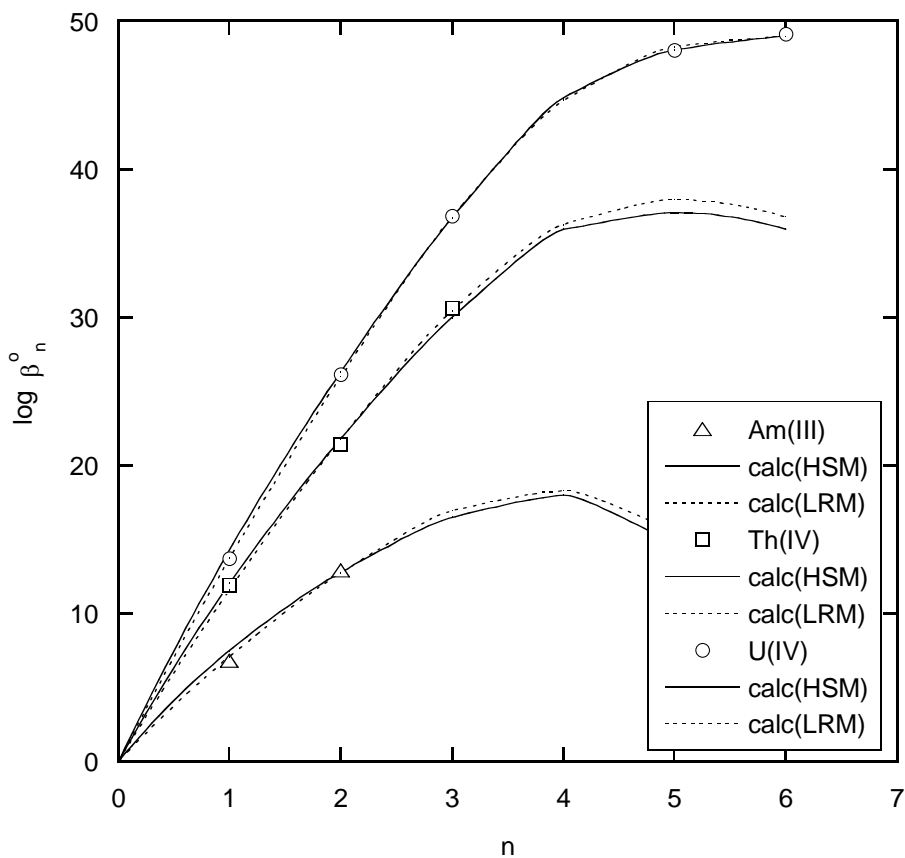


Fig.4-1 Application of the improved hard sphere model to hydrolysis constants of Am(III), Th(IV) and U(IV). Marks are experimental, and curves denote the least-squares fit of the  $\beta_n$  data to the model. See text for details.



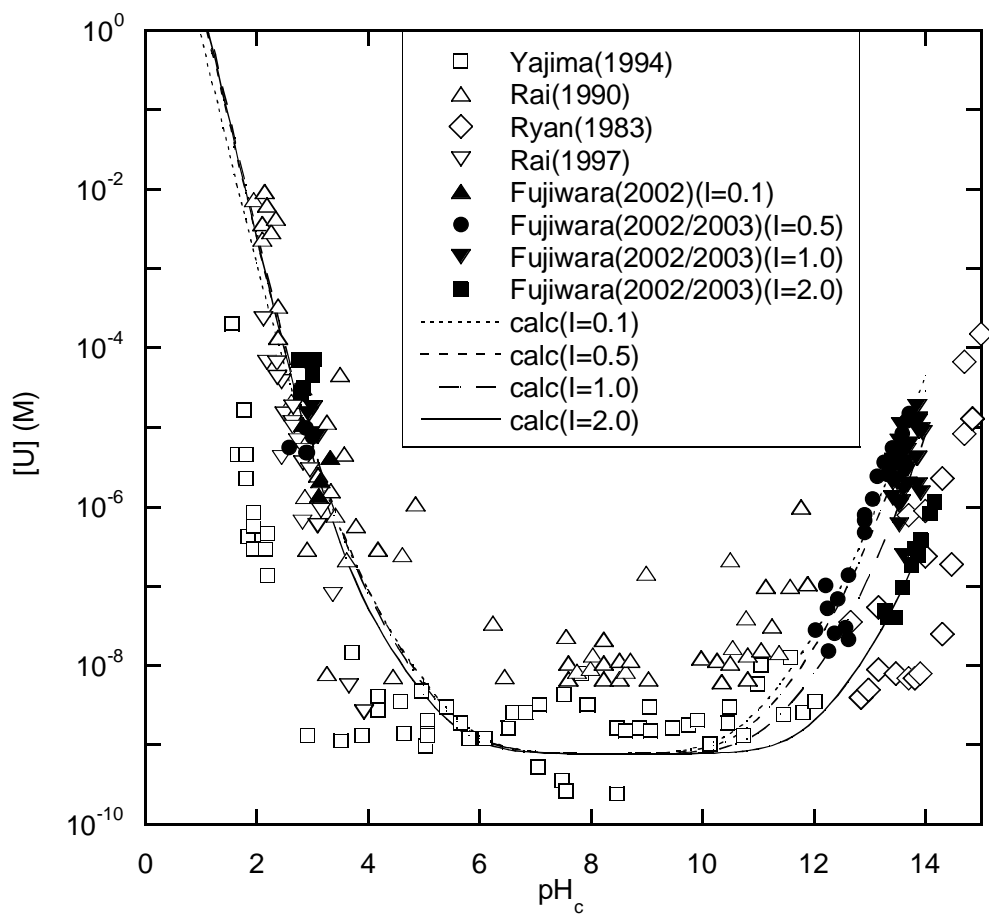


Fig.4-2 Comparison of measured and calculated solubility of U(IV). Marks are experimental and curves calculated.

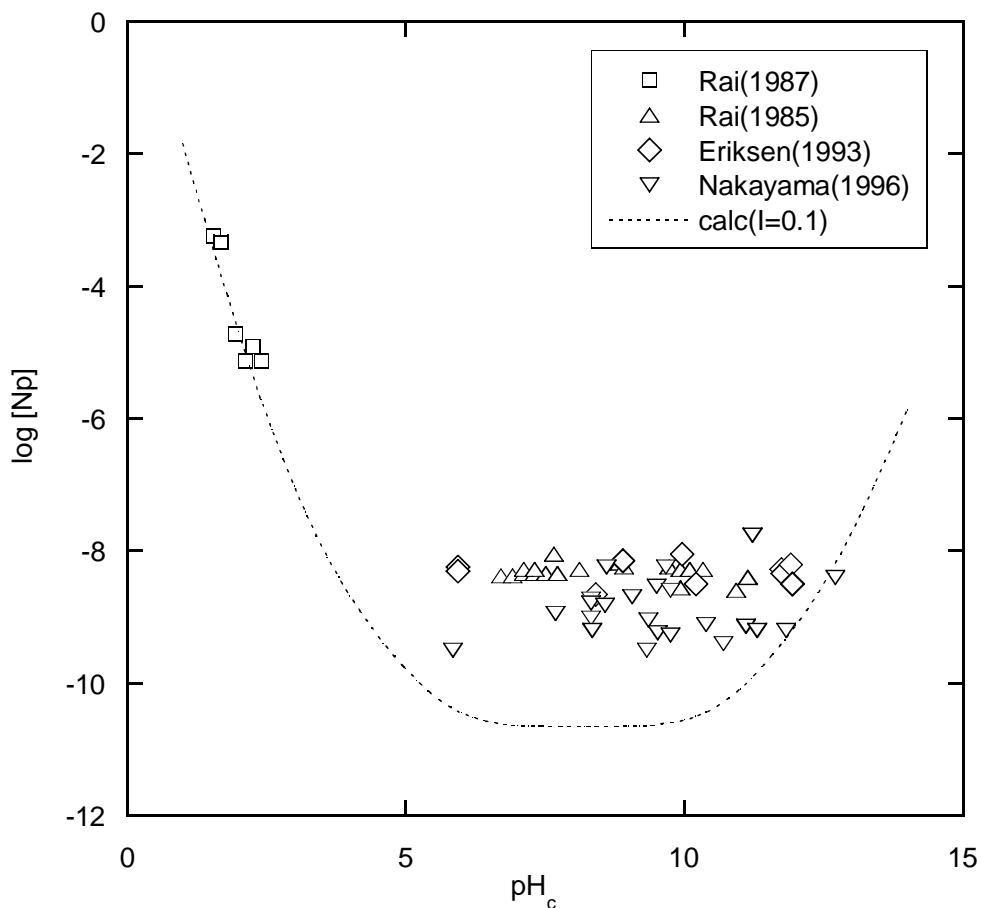


Fig.4-3 Comparison of measured and calculated solubility of Np(IV). Marks are experimental and curve calculated.

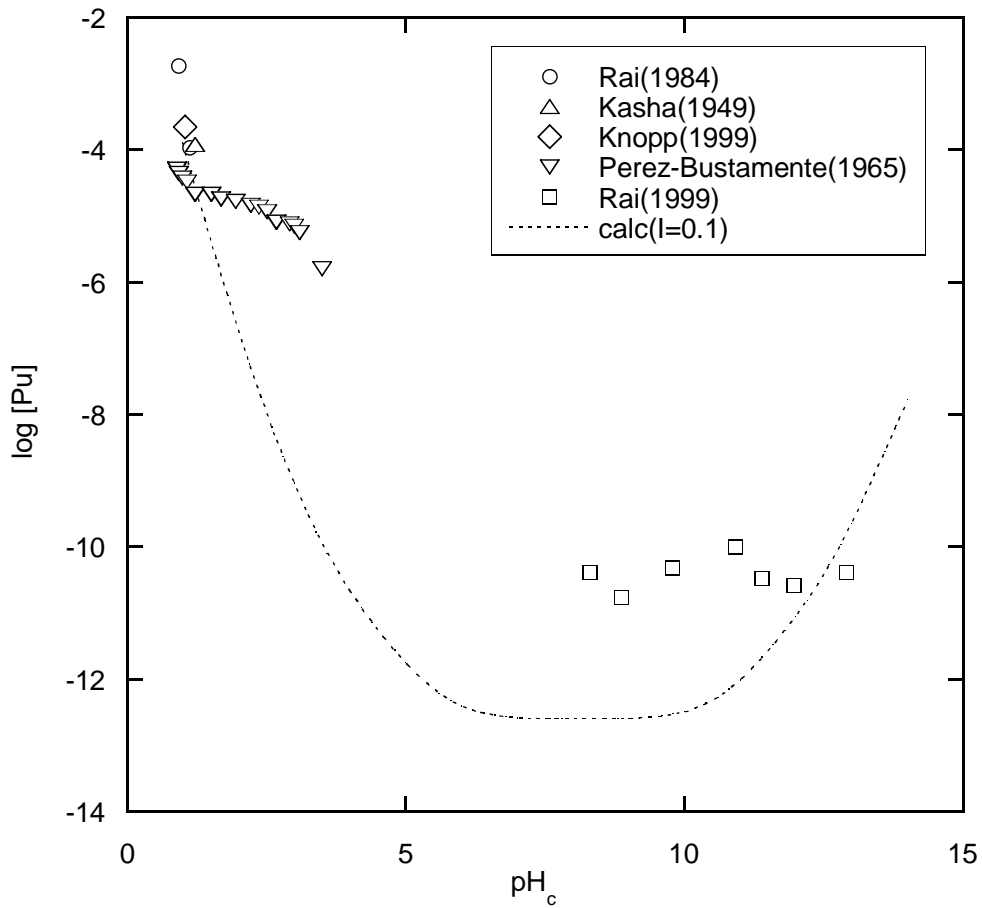


Fig.4-4 Comparison of measured and calculated solubility of Pu(IV). Marks are experimental and curve calculated.