濃厚塩化物溶液中における５価ネプツニウムの陽イオン－陽イオン相互作用

Cation-Cation Interaction of Np(V) in Concentrated Chloride Solutions

*藤井 俊行[1]， 上原 章寛[2]， 芝原 雄司[2]
[1]阪大工， [2]京大炉

ネプツニウムを含有するアルカリ元素及びアルカリ土類元素の濃厚塩化物溶液を調製しラマン分光分析を行った。塩化リチウムおよび塩化カルシウムの濃厚溶液系において、５価ネプツニウムのネプツニルイオンと溶媒カチオンとの陽イオン－陽イオン相互作用が観測された。

キーワード：ネプツニウム、ラマン分光法、陽イオン－陽イオン相互作用

１．緒言 ネプツニウムは、ネプツニルイオンの酸素を介して、溶液中に共存する他の陽イオンと錯イオンを生成することがある。この現象は、陽イオン-陽イオン相互作用として、特に５価のアクチニルについて注目されている。本研究では、アルカリ金属およびアルカリ土類金属の濃厚塩化物水溶液系における、溶媒カチオン（アルカリおよびアルカリ土類カチオン）とネプツニルイオンの陽イオン－陽イオン相互作用を研究した。

２．実験 ネプツニウム（^{237}Np）を含有する硝酸溶液を乾固し、そこに塩酸を添加して乾固する作業を繰り返し、化学形を塩化ネプツニルに調整した。乾固した塩化ネプツニルを、塩化物溶液（LiCl、CsCl、$CaCl_2$,および $BaCl_2$）に溶解し、0.01 mol dm^{-3} の溶液を調製した。溶液を蓋付き石英セルに封じ、ラマン分光分析を行った（日本分光製、NRS-3100）。

３．結果・考察 ネプツニルイオンの O=Np=O 分子の対称伸縮振動（ν_1）に着目し、ラマンシフトを測定した。塩酸系について、測定から得られた O=Np=O 分子の振動エネルギーが文献値を再現していることを確認した。Np(VI)について分子振動エネルギーは系中の塩素濃度の増加に伴い減少することが明らかになった。このことは、ネプツニルイオンの赤道面の水和水が塩素イオンで置換されることにより、O=Np=O 分子の対称伸縮振動エネルギーが緩和されていることを意味する。Np(V)については振動エネルギーの変化は小さかった。濃厚な LiCl 溶液および $CaCl_2$ 溶液系において、本来ラマン活性である Np(V)のネプツニルイオンのν_1 振動が不活性になり、800 cm^{-1} 付近に新たなラマンシフトが観測された。文献より、このピークは Np(V)のネプツニルイオンの逆対称伸縮振動（ν_3）である。ν_3 振動は赤外活性（すなわちラマン活性ではない）であるため、O=Np=O の酸素が溶媒カチオンと近接することにより、X-Y-X 型の分子が X-Y-Z 型の分子に変化したこと、すなわち、ネプツニルイオンと溶媒カチオンとの陽イオン－陽イオン相互作用が起こったことを示唆する。

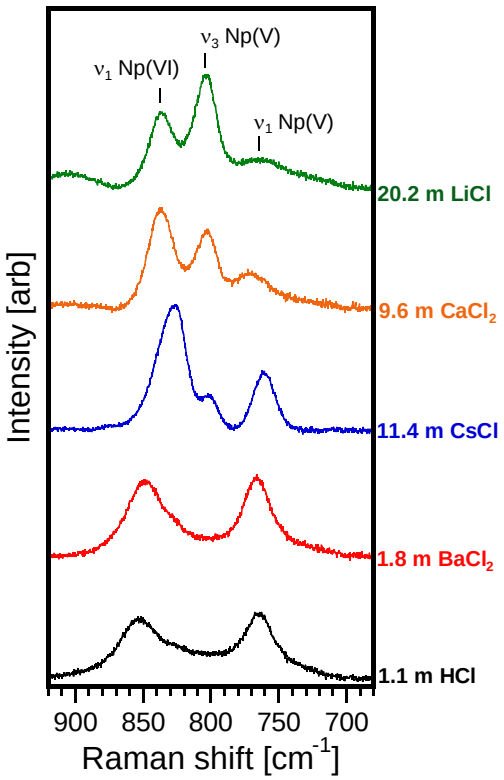

図１ ネプツニルのラマンスペクトル

*Toshiyuki Fujii[1], Akihiro Uehara[2] and Yuji Shibahara[2]
[1]Graduate School of Engineering, Osaka University, [2]Research Reactor Institute, Kyoto University.