アルカリ金属およびアルカリ土類金属のウラン酸塩

藤 野 威 男*

(1978年 2月24日 受理)

Uranates of Alkali and Alkaline Earth Metals

By Takeo FUJINO

Increased activities in the study on uranates have produced many reports in the recent several years. The basic knowledge of the uranates seems to be useful also for understanding the reaction between UO_2 fuel and metallic fission products in reactors.

In this paper, containing recent works, the crystal structures, the methods of preparation, and the physical and chemical properties of these uranates reported are compiled in a table, and the general features are discussed in the text for respective U(VI), U(V) and U(IV) compounds. The object of the description here is limited to the ternary uranates of alkali and alkaline earth elements excluding their hydrates prepared by the wet chemical methods.

KEYWORDS: uranates, uranium oxides, ternary uranium oxides, alkali metals, alkaline earth metals, fission products, crystal structure, chemical preparation, physical properties, chemical properties

I. ま え が き

ウラン酸塩の研究は最近活発で、ここ数年間に発表された報文の数は多数にのぼる。ウラン酸塩に関する基礎知識は UO_2 燃料と金属F.P. との反応の理解にも役立つものと考えられる。そこで、ウラン酸塩の主なものについて最近の報告も含めて結晶構造、製法、性質を別表(I~III)にまとめて参考に供し、さらに、これら化合物を U(VI) と U(V) および U(IV) 化合物とに分けて、それぞれに共通した一般的な特徴などについての議論を試みた。本稿に当っては Keller の解説⁽⁷⁵⁾ (118) と Gmelin の文献紹介⁽¹⁴²⁾ も参考にした。

ウラン酸塩は加える金属の原子価が高ければ次第に固溶体の性格を帯びるが、ここでは対象をアルカリ金属およびアルカリ土類金属の塩にしぼり、3価、4価金属の塩は除外した。1価、2価でも Ti_2UO_4 , NiUO_4 のような遷移金属のウラン酸塩は除外した。さらに湿式法で得られる水和物も除いた。また、ウラン以外に金属成分を2種(以上)もつ Ba_2CaUO_6 のような4元系ウラン酸塩も記述の煩雑を恐れて対象から除外した。

II. 名 称

本稿では, uranate(VI), uranate(V), uranate(IV)をそれ

ぞれウラン(VI)酸塩, ウラン(V)酸塩, ウラン(IV)酸塩と呼ぶことにする。この uranate は古くはウラニル溶液にアルカリを加えて生じた沈殿を指したが⁽¹⁴³⁾, 次第に意味が拡張されて⁽¹⁴⁴⁾ (145), 現在ではアルカリ, アルカリ土類に限らず, 遷移金属, 希土類などの塩もこのように呼ばれるようになった。また, ウランの原子価もウラン(VI)に限らず, 製法も湿式, 乾式のいかんを問わない。ただしウラン酸塩(monouranate), ニウラン酸塩(diuranate)の呼称は狭義の uranate(VI)において $\text{M}_2^{2+}\text{U}_n\text{O}_{3n+1}$ または $\text{M}^{2+}\text{U}_n\text{O}_{3n+1}$ の n の値が 1, 2, ... である場合に対応して用いられている。

ウラン酸塩といっても固体結晶中に酸素酸の酸根が存在するわけではない。したがって, ウランの混合酸化物(mixed oxide)と呼ぶこともできる。混合酸化物という呼称は2種以上の金属が1つの化合物をつくっている場合に用いられる⁽¹⁴⁶⁾。混合酸化物と酸化物固溶体の違いは, 固溶体が連続組成であるのに対して, 前者はそれも含めた化合物全般を指すところにある。なお, 混合原子価酸化物(mixed valence oxide)は酸化物中で, ある1つの元素が2種以上の形式電荷をもっているものを指す⁽¹⁴⁷⁾。

* 日本原子力研究所 (Japan At. Energy Res. Inst.)

別 表 主なウラン酸塩の結晶構造, 製法および性質

I. $U(VI)$ で $M_2+U_nO_{3n+1}$ あるいは $M^{2+}+U_nO_{3n+1}$ 型の化合物

化合物	結 晶 学 的 性 質	製 法, 物 理 化 学 的 性 質	文 献
Li_2UO_4	α, β の 2 相がある。 α 相: 斜方晶系, $Fmmm$, $a=6.04$, $b=5.11$, $c=10.52 \text{ \AA}$ ⁽²³⁾⁻⁽²⁵⁾⁽²⁷⁾ , d (obs.) $=6.13 \text{ g/cm}^3$; 最近の報告 Pna , $a=10.535$, $b=6.054$, $c=5.128 \text{ \AA}$ ⁽¹⁾ 。 β 相: 六方晶系 ⁽²¹⁾ , $a=3.904$, $c=16.49 \text{ kX}$ ⁽²²⁾	Li_2CO_3 と U_3O_8 を $700 \sim 950^\circ\text{C}$ に加熱して得る。 $1,300^\circ\text{C}$ 以上では β 相に転移 ⁽²²⁾⁽²⁷⁾ 。 β 相はアルカリ金属のウラン (VI) 酸塩中最も高温に耐える ⁽²⁷⁾ 。 U_3O_8 を無水 $LiCl$ 中で融解すれば単結晶が得られる ⁽²⁸⁾ 。 希酸に可溶, 吸湿性なし ⁽²⁸⁾ 。 ΔH_f° (298.15 K) $= -463.31 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta S_f^\circ = -92.3 \text{ cal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, $\Delta G_f^\circ = -435.8 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1(2)}$ 。 赤外吸収 ⁽²⁸⁾ ⁽²⁹⁾ 。 $763, 725 \text{ cm}^{-1}$ の吸収はウラニルの伸縮振動 ⁽²¹⁾	(1)(2)(21)~(29)
Na_2UO_4	α, β の 2 相がある。 α 相: 斜方晶系, $Cmmm$, $a=9.74$, $b=5.72$, $c=3.49 \text{ kX}$ ⁽³⁰⁾ , d (obs.) $=5.71 \text{ g/cm}^3$ 。 β 相: 斜方晶系, $Fmmm$, $a=5.97$, $b=5.795$, $c=11.68 \text{ kX}$ ⁽²⁸⁾ , d (obs.) $=5.51 \text{ g/cm}^3$; 最近の報告 ⁽¹⁾ $Pccn?$, $a=11.708$, $b=5.804$, $c=5.970 \text{ \AA}$	$3Na_2CO_3+U_3O_8$ 混合物を空气中 $700 \sim 900^\circ\text{C}$ で反応。 黄色粉末 ⁽⁶⁾ 。 吸湿性 ⁽²⁸⁾ 。 $900 \sim 930^\circ\text{C}$ 以上で β 相 ⁽³¹⁾ 。 $1,300^\circ\text{C}$ で 74hr 加熱すれば Na が蒸発し, 一部 $Na_2U_2O_7$ になる ⁽³¹⁾ 。 950°C 数日でも $Na_2U_2O_7$ が混在 ⁽³⁾ 。 融点 $1,635 \pm 10^\circ\text{C}$ (空气中) ⁽³²⁾ 。 α 相: ΔH_f° ($1,000 \text{ K}$) $= -430.9$, ΔH_f° (298.15 K) $= -445.5 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1(4)}$ 。 または: ΔS_f° (298.15 K) $= -94.92 \text{ cal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, ΔG_f° (298.15 K) $= -417.3 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ⁽⁶⁾ 。 比熱異常なし ($5 \sim 350 \text{ K}$) ⁽⁶⁾ 。 赤外吸収 ⁽²⁸⁾⁽²⁹⁾	(1)(3)(4)(6)(8) (2)(28)~(32)
K_2UO_4	α, β の 2 相がある。 α 相: 正方晶系, $I4/mmm$, $a=4.335$, $c=13.10 \text{ kX}$ ⁽²⁸⁾ , d (obs.) $=4.66 \text{ g/cm}^3$; 別の帰属: 斜方晶系 $a=7.96$, $b=6.90$, $c=19.74 \text{ kX}$ ⁽³³⁾ 。 β 相: 擬立方, $a=4.31 \text{ kX}$ ⁽²⁸⁾ 。 α 相についての最近の値 $a=4.335$, $c=13.13 \text{ \AA}$ ⁽¹⁾	黄色, 吸湿性 ⁽²⁸⁾ 。 後に β 相はないという報告もある ⁽²⁸⁾ 。 融点 $1,620 \pm 10^\circ\text{C}$ ⁽³²⁾ 。 $1,200^\circ\text{C}$ で 30hr 加熱すれば K が蒸発し, 一部 $K_2U_2O_7$ 相になる ⁽³¹⁾ 。 900°C でも長時間保てば $K_2U_2O_7$ になる ⁽²⁸⁾ 。 ΔH_f° (298.15 K) $= -451.39 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta S_f^\circ = -97.8 \text{ cal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, $\Delta G_f^\circ = -422.2 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1(2)}$ 。 赤外吸収 ⁽²⁸⁾⁽³⁴⁾	(1)(2)(28)(31)~(34)
Rb_2UO_4	正方晶系, $I4/mmm$, $a=4.345$, $c=13.83 \text{ kX}$ ⁽²⁸⁾ ; d (calc.) $=6.02$, d (obs.) $=5.42 \text{ g/cm}^3$ 。 最近の報告 $a=4.353$, $c=13.869 \text{ \AA}$ ⁽⁹⁾	$3Rb_2CO_3+U_3O_8$ の反応で得る。 黄色粉末, $1,000^\circ\text{C}$ では分解して $Rb_2U_2O_7$ になる ⁽³¹⁾ 。 吸湿性 ⁽²⁸⁾ 。 ΔH_f° (298.15 K) $= -452.00 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta S_f^\circ = -98.2 \text{ cal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, $\Delta G_f^\circ = -422.7 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1(2)}$ 。 赤外吸収 ⁽²⁸⁾⁽³⁴⁾	(2)(9)(28)(31)(34)
Cs_2UO_4	正方晶系, $I4/mmm$, $a=4.38$, $c=14.79 \text{ kX}$ ⁽²⁸⁾ , または $a=4.3917$, $c=14.803 \text{ \AA}$ ⁽¹⁰⁾	橙色, Cs は蒸発し易く, 750°C でも Cs_2O が蒸発するため Cs の硝酸塩と UO_3 とを 700°C に加熱してつくる ⁽²⁸⁾ 。 吸湿性が強い ⁽²⁸⁾ 。 $1,000^\circ\text{C}$ で分解して $Cs_2U_4O_{13-x}$ となる ⁽³¹⁾ 。 ΔH_f° (298.15 K) $= -453.46 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta S_f^\circ = -92 \text{ cal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, $\Delta G_f^\circ = -426.03 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1(11)}$ 。 赤外吸収 ⁽²⁸⁾⁽³⁴⁾	(10)(11)(28)(31)(34)
$MgUO_4$	Rüdff ら ⁽¹⁴⁾ は単斜晶系としたが, これは誤りで斜方晶系, $Imma$, $a=6.520$, $b=6.595$, $c=6.924 \text{ \AA}$ ⁽³⁵⁾ , または $a=6.499$, $b=6.592$, $c=6.921 \text{ \AA}$ ⁽¹²⁾ 。 酸素位置 ⁽³⁶⁾ 。 d (calc.) $=7.28 \text{ g/cm}^3$ ⁽³⁵⁾	$1,200^\circ\text{C}$ 以上では分解して CaF_2 型構造となる ⁽³⁷⁾⁽³⁸⁾ 。 低温比熱 ⁽³⁹⁾ , 高温比熱 ⁽¹⁰⁾⁽⁴⁰⁾ 。 ΔH_f° (298.15 K) $= -1,857.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1(18)}$ 。 赤外吸収 ⁽¹⁷⁾⁽⁴¹⁾	(12)(10)(37)(39)~(41)
$CaUO_4$	菱面体晶系, $a=6.266 \text{ \AA}$, $\alpha=36^\circ 2'$ ⁽⁴²⁾ , $R\bar{3}m$, $Z=1$ 。 六方晶系とみれば $a=3.876$, $c=17.558 \text{ \AA}$ ⁽⁴³⁾ 。 この値は $a=3.86$, $c=17.50 \text{ kX}$ ⁽⁴⁴⁾ とかなりよく一致。 最近の値 $a=6.2683 \text{ \AA}$, $\alpha=36.04^\circ$ ⁽⁴⁵⁾	$3CaCO_3+U_3O_8$ 混合物を空气中 850°C に加熱して得る。 比熱 ⁽¹⁵⁾ , 融点 $1,800 \pm 10^\circ\text{C}$ ⁽³²⁾ 。 900°C 以上では酸素を一部失って $CaUO_{3-x}$ となる ⁽¹⁹⁾⁽¹¹⁰⁾ 。 赤外吸収 ⁽⁴⁶⁾ , 遠赤外 ⁽⁴⁷⁾	(15)(19)(32)(42)~(47)(110)
$SrUO_4$	α, β, γ の 3 相がある。 α 相 ($CaUO_4$ と同型) は菱面体晶系, $R\bar{3}m$, $a=6.54 \text{ \AA}$, $\alpha=35^\circ 32'$ ⁽⁴²⁾ 。 大方とみれば $a=3.991$, $c=18.361 \text{ \AA}$ ⁽⁴⁸⁾⁽⁴⁹⁾ 。 最近の値 $a=6.551 \text{ \AA}$, $\alpha=34.82^\circ$,	酸素不足条件下では α 相が生じる。 α - $SrUO_{4-x}$ ⁽⁵⁰⁾ , $x=0 \sim 0.5$ ⁽⁵⁰⁾ 。 β 相の不定幅は狭く, 真空中 790°C で酸素を失ない分解する ⁽⁵⁰⁾ 。 $\alpha \rightarrow \beta$ 転移は $730 \sim 830^\circ\text{C}$ ⁽¹⁴⁾⁽⁵⁶⁾ , $\beta \rightarrow \gamma$ 転移は $1,230 \sim 1,260^\circ\text{C}$ ⁽¹⁰⁰⁾⁽¹⁰¹⁾ 。	(14)(20)(29)(34)(50)~(43)(45)(48)~(50)(7)~(102)

化合物	結 晶 学 的 性 質	製 法, 物 理 化 学 的 性 質	文 献
	$d(\text{obs.})=7.84 \text{ g/cm}^3$ ⁽³⁰⁾ . β 相 (BaUO_4 と同型) は斜方晶系, $Pbcm$, $a=5.4896$, $b=7.9770$, $c=8.1297 \text{ \AA}$ ⁽³⁸⁾⁽⁴⁵⁾⁽⁴⁸⁾ , $d(\text{calc.})=7.26$ ⁽⁹⁷⁾ . γ 相は α 相と同じ構造の高温相 ⁽²⁰⁾	$\Delta H_f^\circ(298 \text{ K})=-469.9(\alpha)$, $-469.6(\beta) \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ⁽⁵⁰⁾ . α 相は赤橙色, β 相は黄色 ⁽⁹⁹⁾ . 赤外吸収 ⁽²⁹⁾ ⁽¹⁰²⁾ , ラマン・スペクトル ⁽¹⁰²⁾	
BaUO_4	斜方晶系, $Pbcm$, $a=5.751$, $b=8.135$, $c=8.236 \text{ \AA}$ ⁽⁵¹⁾ . これは別の測定値 ⁽⁵²⁾ とも合う。最近の値 $a=5.7553$, $b=8.1411$, $c=8.2335 \text{ \AA}$, $Z=4$ ⁽⁴⁵⁾	橙黄色, $2\text{Ba}(\text{NO}_3)_2+\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 溶液を乾固後、酸素中 $600\sim 1,000^\circ\text{C}$ に加熱したものは Ba_3UO_6 が混在するが、加水分解すれば BaUO_4 になる ⁽¹⁴⁾ 。融点 $1,700\pm 10^\circ\text{C}$ ⁽³²⁾ 。赤外吸収 ⁽⁴¹⁾⁽⁵³⁾	(14)(32)(41)(53) (51)~(53)
$\text{Li}_2\text{U}_2\text{O}_7$	菱面体構造をとるという報告がある ⁽⁴⁴⁾ 。斜方晶系(擬六方)という報告 $a=20.4$, $b=11.6$, $c=11.1 \text{ \AA}$ ⁽¹⁰³⁾ もある。	$\text{Li}_2\text{CO}_3+2\text{UO}_3$ 混合物を空气中 800°C に加熱すれば得られるという ⁽²⁸⁾ 。存在しないという報告がある ⁽¹⁰⁴⁾ 。DTA ⁽²²⁾ , $1,200^\circ\text{C}$ まで安定 ⁽⁵⁴⁾ 。赤外吸収 ⁽²⁸⁾	(22)(28)(44)(54) (103)(104)
$\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$	六方晶系, $a=3.93$, $c=17.76 \text{ kX}$ ⁽⁴⁴⁾⁽⁵⁶⁾ 。斜方晶系との報告もある: $a=3.725$, $b=6.660$, $c=11.88 \text{ \AA}$ ⁽⁵⁵⁾ 。最近の報告: 単斜晶系, $C2/m$, $a=12.796$, $b=7.822$, $c=6.896 \text{ \AA}$; $\beta=111.42^\circ$ ⁽¹⁰⁵⁾⁽¹⁰⁶⁾	$3\text{Na}_2\text{CO}_3+2\text{U}_3\text{O}_8$ 混合物を $600\sim 800^\circ\text{C}$ に加熱 ⁽³⁾ , または U_3O_8 を NaCl と融解してつくる。橙色 ⁽⁵⁷⁾ , $1,200^\circ\text{C}$ まで安定 ⁽⁵⁴⁾ 。不定比組成がある $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_{7-x}$ ⁽⁵⁸⁾ . $\Delta H_f^\circ(298 \text{ K})=-760$ ⁽³⁾ , $\Delta H_f^\circ(1,000 \text{ K})=-734.8 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ⁽¹⁰⁷⁾ , 赤外吸収 ⁽²⁸⁾ , 遠赤外 ⁽⁴⁷⁾	(3)(28)(44)(47) (54)~(57) (105)~(107)
$\text{K}_2\text{U}_2\text{O}_7$	α, β の 2 相があるともいう ⁽⁴⁴⁾ 。 $\alpha\text{-K}_2\text{U}_2\text{O}_7$: 六方晶系, $R\bar{3}m$, $a=3.98$, $c=19.67 \text{ kX}$ ⁽⁴⁴⁾ または $a=3.985$, $c=19.643 \text{ \AA}$ ⁽⁵⁹⁾ 。最近の値 $a=3.998$, $c=19.77 \text{ \AA}$ ⁽¹⁰⁸⁾	不定比性がある ⁽²⁴⁾⁽⁵⁸⁾ 。 KCl と U_3O_8 との反応では過剰の KCl 存在下でも K_2UO_4 は生じない。すべて $\text{K}_2\text{U}_2\text{O}_7$ になる ⁽²⁸⁾ 。 $1,200^\circ\text{C}$ まで安定 ⁽⁵⁴⁾ 。赤外吸収 ⁽²⁸⁾ , 遠赤外 ⁽⁴⁷⁾	(24)(28)(44)(47) (54)(58)(59)(106)
$\text{Rb}_2\text{U}_2\text{O}_7$	六方晶系, $R\bar{3}m$, $a=4.00$, $c=20.77 \text{ kX}$ ⁽⁴⁴⁾ または $a=4.00$, $c=20.57 \text{ \AA}$ ⁽⁵⁹⁾ 。最近の値 $a=4.004$, $c=20.83 \text{ \AA}$, $d(\text{calc.})=6.50$, $d(\text{obs.})=6.33 \text{ g/cm}^3$ ⁽⁹⁾	Rb_2CO_3 または RbCl と計算量 U_3O_8 とを 600°C で加熱 ⁽⁹⁸⁾ 。 Li, Na, K, Rb と次第に熱的に不安定になる。 $1,200^\circ\text{C}$ では分解 ⁽⁵⁴⁾ 。赤外吸収 ⁽²⁸⁾	(9)(28)(44)(54) (59)(98)
$\text{Cs}_2\text{U}_2\text{O}_7$	α, β, γ の 3 相がある。 α 相: 単斜晶系, $C2/m$, $a=14.528$, $b=4.2638$, $c=7.605 \text{ \AA}$; $\beta=112.93^\circ$ ⁽¹⁰⁹⁾ 。 β 相: 単斜晶系, $C2/m$, $a=14.516$, $b=4.3199$, $c=7.465 \text{ \AA}$; $\beta=113.78^\circ$ ⁽¹⁰⁸⁾ 。 γ 相: 六方晶系, $P6/mmc$, $a=4.106$, $c=14.58 \text{ \AA}$, $d(\text{calc.})=6.62 \text{ g/cm}^3$ ⁽¹⁰⁹⁾	$\text{UO}_4\cdot n\text{H}_2\text{O}$ を熱分解して得た UO_3 と Cs_2CO_3 を 600°C で加熱(β 相)。これを 300°C に数日保てば α 相。硝酸ウラニルを熱分解して得た UO_3 からは γ 相 ⁽¹⁰⁸⁾ 。黄橙色, 650°C 空气中で次第に $\text{Cs}_4\text{U}_3\text{O}_{17}$ に分解 ⁽¹¹¹⁾ 。赤外吸収 ⁽²⁸⁾	(28)(108)(109) (111)
CaU_2O_7	$14.06 \text{ \AA}$ と $4.00 \text{ \AA}$ との直交する 2 軸が存在する ⁽⁵⁰⁾ 。	カルシウムウラニル酢酸塩の熱分解により得る ⁽⁶¹⁾ 。 $\text{CaO}+2\text{UO}_3$ 混合物を 900°C に加熱して得る ⁽⁸²⁾ 。黄 ⁽⁸²⁾ または緑橙色 ⁽⁶¹⁾ 。真空中加熱すれば酸素を失わない, CaF_2 型化合物となる ⁽⁶¹⁾ 。帯磁率 ⁽⁹⁵⁾ 。赤外吸収 ⁽⁴⁶⁾	(46)(50)(61)(82) (95)
SrU_2O_7		ストロンチウムウラニル酢酸塩の熱分解で生成 ⁽⁶¹⁾ 。橙色 ⁽⁶¹⁾ 。生成物は $\text{SrU}_4\text{O}_{13}$ と $\text{Sr}_2\text{U}_3\text{O}_{11}$ の混合物となり, この化合物は存在しないという報告がある ⁽⁵⁰⁾ 。帯磁率 ⁽⁹⁵⁾ 。赤外吸収 ⁽⁴¹⁾	(41)(50)(61)(65)
BaU_2O_7	正方晶系, $I4_1/amd$, $a=7.128$, $c=11.95 \text{ \AA}$ ⁽⁵³⁾⁽⁵⁹⁾	黄色, バリウムウラニル酢酸塩の熱分解で得る ⁽⁶¹⁾ 。 ⁽⁶³⁾ 。 $3\text{BaUO}_4+\text{U}_3\text{O}_8$ 混合物を空气中 900°C に熱しても得られる ⁽⁵⁸⁾ 。空气中 $1,100^\circ\text{C}$ では $\text{Ba}_2\text{U}_3\text{O}_{11}$ と U_3O_8 に分解 ⁽⁵³⁾ 。赤外吸収 ⁽⁶³⁾	(53)(61)(63)
$\text{Li}_2\text{U}_2\text{O}_{10}$	正方晶系, $a=5.62$, $c=12.26 \text{ kX}$, $Z=2$ ⁽²²⁾ , $d(\text{calc.})=7.62 \text{ g/cm}^3$ ⁽²²⁾ 。最近の報告: 単斜晶系, $P2_1/c$, $a=6.821$, $b=18.91$, $c=7.300 \text{ \AA}$, $\beta=121.56^\circ$; $d(\text{obs.})=6.85$, $d(\text{calc.})=7.35 \text{ g/cm}^3$ ⁽¹¹²⁾	$\text{Li}_2\text{CO}_3+3\text{UO}_3$ を 900°C に加熱して得られる ⁽²²⁾ 。 $1,200^\circ\text{C}$ に加熱すれば, 僅かに酸素を放出する ⁽⁵⁴⁾ 。赤外吸収 ⁽²⁸⁾	(22)(28)(54)(112)

化合物	結 晶 学 的 性 質	製 法, 物 理 化 学 的 性 質	文 献
$K_2U_3O_{10}$		$3K_2U_3O_{10} \rightleftharpoons 2K_2U_2O_7 + U_3O_8 + \frac{1}{2}O_2$ の可逆反応が真空中1,200°Cでは右に進み, 酸素中900°Cで左へ進む ⁽²⁷⁾ 。正確な組成は $K_2U_3O_{10}$ ではないという ⁽⁵⁹⁾ 。赤外吸収 ⁽⁵⁹⁾	(27)(59)
$Cs_2U_3O_{10}$		Cs_2CO_3 と U_3O_8 の計算量を加熱して得る ⁽⁶⁰⁾ 。この化合物は存在しないという報告がある ⁽¹¹¹⁾ 。	(60)(111)
MgU_3O_{10}	六方晶系, $a=3.780$, $c=4.072$ kX ⁽⁶⁴⁾ 。この帰属では超格子線が現れるとし, $a=7.57$, $c=16.32$ Å をとる報告もある ⁽⁴¹⁾ 。	黄色 ⁽⁶⁴⁾ ないしは黄橙色 ⁽¹⁴⁾ 。低温比熱(5~350 K), この間に比熱異常はみられない ⁽³⁹⁾ 。赤外吸収 ⁽⁴¹⁾	(14)(39)(41)(64)
$K_2U_4O_{13}$	六方晶系, $P6_3$, $a=14.290$, $c=14.014$ Å; $d(\text{calc.})=6.6$, $d(\text{obs.})=6.7$ g/cm ³ ⁽¹⁰⁵⁾	X線回折, 赤外吸収の解析を総合して ⁽⁵⁹⁾ , この相の存在は疑わしい ⁽⁶⁵⁾⁽⁶⁶⁾ 。	(59)(63)(66)(105)
$Rb_2U_4O_{13}$	六方晶系, Pb_3/m または Pb_3 , $a=14.307$, $c=14.298$ Å, $Z=8$; $d(\text{calc.})=7.02$, $d(\text{obs.})=6.85$ g/cm ³ ⁽⁹⁾	Rb_2CO_3 と UO_3 とを計算量混合し, 空气中600~650°Cに加熱して得る。黄色 ⁽⁶⁷⁾ , 1,200°Cで分解 ⁽⁵⁴⁾	(9)(54)(67)
$Cs_2U_4O_{13}$	斜方晶系, $Cmcm$, $a=13.494$, $b=15.476$, $c=39.56$ Å ⁽¹¹³⁾ ; $d(\text{calc.})=6.88$, $d(\text{obs.})=6.8$ g/cm ³ ⁽¹¹³⁾	不定比性がある ⁽⁶⁸⁾ 。 $Cs_2CO_3 + 4UO_3$ を空气中600°Cに加熱して得る ⁽¹¹⁴⁾ 。600°C以上では可逆的に $Cs_2U_4O_{12}$ になる ⁽⁵⁴⁾⁽¹¹¹⁾ 。	(54)(63)(111)(113)(114)
CaU_4O_{13}	斜方晶系, $a=6.656$, $b=4.161$, $c=4.030$ Å ⁽⁵⁰⁾	$Ca(NO_3)_2$ と U_3O_8 とを計算量混合, 加熱して得る。からし色 ⁽⁵⁰⁾ 。空气中1,060°Cで CaU_2O_7 に分解, これは1,075°Cでさらに CaU_2O_8 まで還元される ⁽⁵⁰⁾ 。	(50)
SrU_4O_{13}	単斜晶系(擬斜方), $a=6.734$, $b=4.193$, $c=4.065$ Å; $\beta=90.16^\circ$ ⁽⁵⁰⁾	製法は Ca 塩と同じ。熱的には不安定で1,130°Cで $Sr_2U_3O_{11}$ と U_3O_8 に分解。 $\Delta H_f^\circ(298K)=-1,424$ kcal·mol ⁻¹ 。他の Sr ウラン酸塩よりも鉍酸に溶け難い ⁽⁵⁰⁾ 。濃い紫色	(50)
$Cs_2U_5O_{18}$	単斜晶系, $a=13.465$, $b=15.561$, $c=15.928$ Å; $\beta=92.78^\circ$ ⁽¹¹³⁾ 。 $d(\text{calc.})=6.82$ g/cm ³ ⁽¹¹¹⁾	Cs_2CO_3 と無定形 UO_3 とを金容器中600°Cに加熱して得る ⁽¹¹¹⁾ 。 $Cs_2U_4O_{13}$ と固溶体をつくる ⁽¹¹³⁾ 。	(111)(113)
$K_2U_6O_{19}$	斜方晶系, $a=6.95$, $b=3.90$, $c=7.19$ Å ⁽¹¹⁵⁾	この化合物 ⁽⁵⁴⁾⁽⁶⁵⁾⁽⁶⁸⁾ は, その後恐らく存在しないことが明らかになった ⁽⁵⁹⁾ 。	(54)(59)(63)(66)(115)
$K_2U_7O_{22}$	斜方晶系, $Pb2m$, $a=6.945$, $b=19.533$, $c=7.215$ Å, $Z=2$; $d(\text{calc.})=7.11$, $d(\text{obs.})=7.1$ g/cm ³ ⁽¹⁰⁵⁾⁽¹¹⁶⁾	$UO_4 \cdot nH_2O$ と K_2CO_3 とを空气中で反応させて得る ⁽¹⁰⁵⁾ 。	(105)(116)
$Rb_2U_7O_{22}$	斜方晶系, $Pbam$, $a=6.958$, $b=19.590$, $c=7.279$ Å; $d(\text{calc.})=7.32$ g/cm ³ ⁽⁹⁾	Rb_2CO_3 と UO_3 とを混合, 600~650°Cに加熱して得る。1,000°Cでは分解 ⁽⁵⁴⁾⁽⁶⁵⁾ 。以前これは $Rb_2U_6O_{19}$ と考えられていた ⁽⁹⁾ 。	(9)(54)(65)
$Cs_2U_7O_{22}$	斜方晶系, $Pbam$, $a=6.949$, $b=19.711$, $c=7.3955$ Å ⁽¹⁰⁾ ; $d(\text{calc.})=7.485$ g/cm ³ ⁽¹¹¹⁾	Cs_2CO_3 と UO_3 とを600~650°Cに加熱して得る。1,000°Cで分解 ⁽⁵⁴⁾⁽⁶⁵⁾ 。この化合物は以前 $Cs_2U_6O_{19}$ と考えられていたもの ⁽¹¹¹⁾ 。	(10)(54)(65)(111)

II. その他の U(VI) 化合物

Li_4UO_5	正方晶系, $I4/m$, $a=6.736$, $c=4.457$ Å ⁽¹³⁾ , または $a=6.720$, $c=4.451$ Å ⁽⁶⁸⁾⁽⁶⁹⁾ ; $d(\text{calc.})=5.41$, $d(\text{obs.})=5.28$ g/cm ³ 。 $U-4O_1=1.99$, $U-2O_1=2.23$ Å ⁽¹³⁾	黄金色, 吸湿性。湿った空气中で加水分解 ⁽¹³⁾ 。10% 過剰の Li_2CO_3 と UO_3 とを混合, 1,000°Cに加熱して得る ⁽¹³⁾⁽²²⁾⁽⁶⁵⁾⁽⁷⁰⁾ 。融点1,400°C ⁽¹³⁹⁾ 。赤外吸収 ⁽¹³⁾⁽⁷¹⁾ 。 UO_2^{2+} でなく UO_4^{2-} が存在 ⁽¹³⁾	(13)(22)(65)(68)~(71)(139)
Na_4UO_5	正方晶系, I 塩と同型, $a=7.576$, $c=4.641$ Å ⁽¹³⁾ , または $a=7.536$, $c=4.630$ Å ⁽⁶⁸⁾ ;	Li 塩と同様にしてつくる ⁽¹³⁾⁽⁶⁵⁾⁽⁶⁸⁾ 。赤または銑肉色 ⁽¹³⁾ , 吸湿性が強い。 $NaOH$ と UO_3 の反応で,	(3)(13)(65)(68)(71)(72)(107)

化合物	結 晶 学 的 性 質	製 法, 物 理 化 学 的 性 質	文 献
	$d(\text{calc.})=5.11$, $d(\text{obs.})=4.95 \text{ g/cm}^3$. $\text{U-4O}_1=1.99$, $\text{U-2O}_1=2.32 \text{ \AA}^{(13)}$. α, β の 2 相があるともいう。	初めカサ高の化合物として生ずるが, 加熱を続けられ $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$ となる ⁽⁷²⁾ . Li 塩よりも熱に不安定で, $1,000^\circ\text{C}$ 以上で $\beta\text{-Na}_2\text{UO}_4$ となる ⁽¹³⁾ . $\Delta H_f^\circ(298 \text{ K})=-577^{(3)}$, $\Delta H_f^\circ(1,000 \text{ K})=-554.9 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ⁽¹⁰⁷⁾ . 赤外吸収 ⁽¹³⁾⁽⁷¹⁾ , 590 cm^{-1} は UO_4^{2-} 面内の非対称伸縮振動	
K_4UO_6	斜方晶系, $a=3.49$, $b=8.57$, $c=12.92 \text{ kX}$; $d(\text{calc.})=4.19 \text{ g/cm}^3$ ⁽⁶⁵⁾⁽⁷³⁾	Hoekstra ら ⁽¹³⁾ によれば文献 ⁽⁶⁵⁾⁽⁷³⁾ の方法で作ろうとしても得られないという。存在しない可能性がある。	(63)(67)
Rb_4UO_6	正方晶系, $a=8.16$, $c=13.7 \text{ kX}$; $d(\text{calc.})=6.00 \text{ g/cm}^3$ ⁽⁶⁵⁾⁽⁶⁷⁾	$\text{Rb}_2\text{CO}_3+\text{UO}_3$ 混合物を $1,000^\circ\text{C}$ に加熱すれば得られるという ⁽⁶⁵⁾ 。	(63)(67)
Ca_2UO_6	単斜晶系, $P2_1/c$, $a=7.9137$, $b=5.4409$, $c=11.4482 \text{ \AA}$; $\beta=108.803^\circ$. 酸素位置 ⁽⁴⁵⁾ . $d(\text{calc.})=5.67$, $d(\text{obs.})=5.55 \text{ g/cm}^3$ ⁽⁵⁰⁾	$6\text{CaCO}_3+\text{U}_3\text{O}_8$ を $1,200^\circ\text{C}$ で加熱して得る ⁽⁶²⁾ . または $\text{CaUO}_4+\text{Ca}_3\text{UO}_6$ を 975°C に加熱 ⁽⁷⁴⁾ . 黄色, $1,200^\circ\text{C}$ で 30hr 加熱しても変化しない ⁽⁶²⁾ . 赤外吸収 ⁽⁴⁶⁾	(45)(46)(50) (62)(74)
Sr_2UO_6	単斜晶系, Ca 塩と同型, $a=8.1043$, $b=5.6614$, $c=11.9185 \text{ \AA}$; $\beta=108.985^\circ$. 酸素位置 ⁽⁴⁵⁾ . $d(\text{calc.})=6.34$, $d(\text{obs.})=6.08 \text{ g/cm}^3$ ⁽⁷⁴⁾	$\text{SrUO}_4+\text{Sr}_3\text{UO}_8$ を空気中 $1,000^\circ\text{C}$ に加熱生成 ⁽⁷⁴⁾ . Ba_2UO_6 はできない ⁽⁷⁴⁾⁽⁷⁵⁾ . 黄色 ⁽⁵⁰⁾ . $\Delta H_f^\circ(298 \text{ K})=-617 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ⁽⁵⁰⁾ . 赤外吸収, ラマン・スペクトル ⁽¹⁰²⁾	(45)(50)(74) (75)(102)
Li_6UO_6	α, β の 2 相がある。 α 相: 六方晶系, $a=8.338$, $c=7.352 \text{ \AA}^{(161)}$. ウランには酸素が三角錐のアルキメデス逆プリズム型に 6 配位	黄色, $\text{Li}_4\text{UO}_6+\text{Li}_2\text{O}$ を酸素気流中 540°C に加熱して得る ⁽⁶⁾⁽¹⁶¹⁾ . α 相は 680°C で可逆的に β 相に転移 ⁽¹⁶¹⁾ , β 相は 850°C で分解. 赤外吸収 ⁽¹⁶¹⁾	(6)(161)
Ca_3UO_6	単斜晶系, $P2_1$, $a=5.7275$, $b=5.9564$, $c=8.2982 \text{ \AA}$; $\beta=90.568^\circ$ ⁽⁴⁵⁾⁽⁷⁶⁾ . 氷晶石型構造 ⁽⁶²⁾ . Ba , Sr , Ca の順に立方からの外れが大きくなる ⁽¹⁴⁾ . $d(\text{calc.})=5.34$, $d(\text{obs.})=5.1 \text{ g/cm}^3$ ⁽¹¹⁸⁾	$9\text{CaO}+\text{U}_3\text{O}_8$ を $1,000^\circ\text{C}$ に加熱生成 ⁽⁵⁸⁾⁽⁶²⁾ , または炭酸塩と U_3O_8 の加熱により生ずる。淡黄色 ⁽⁶²⁾ . $1,300^\circ\text{C}$ までは安定であるが ⁽¹¹⁷⁾ , $1,500^\circ\text{C}$ では分解する ⁽¹⁹⁾ . 赤外吸収 ⁽⁴⁶⁾⁽¹¹⁸⁾ , 電荷移動スペクトル ⁽¹¹⁸⁾	(14)(19)(58)(59) (46)(62)(76) (117)(118)
Sr_3UO_6	単斜晶系, Ca 塩と同型, $a=5.9588$, $b=6.1795$, $c=8.5535 \text{ \AA}$; $\beta=90.192^\circ$, $Z=2$ ⁽⁴⁵⁾⁽⁷⁶⁾ . ほとんど斜方晶系 ⁽⁷⁷⁾ . $d(\text{calc.})=6.17 \text{ g/cm}^3$ ⁽¹¹⁸⁾	$\text{Sr}(\text{OH})_2$ または SrCO_3 と計算量の U_3O_8 とを混合, 酸素中 $800\sim 1,200^\circ\text{C}$ で得る ⁽⁷⁸⁾ . 明るい黄色 ⁽¹⁴⁾⁽³⁸⁾⁽⁵⁰⁾ , 空気中 $1,300^\circ\text{C}$ まで安定. $\Delta H_f^\circ(298 \text{ K})=-760.2 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ⁽⁵⁰⁾ . 赤外吸収 ⁽¹⁰²⁾⁽¹¹⁸⁾ , ラマン・スペクトル ⁽¹⁰²⁾ , 電荷移動スペクトル ⁽¹¹⁸⁾	(14)(38)(45)(50) (76)~(78) (102)(118)
Ba_3UO_6	立方晶系, $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$ 型, $a=8.904 \text{ kX}^{(14)}$ または $8.88 \text{ kX}^{(52)}$. その後, 正方晶系 $a=6.825$, $c=8.943 \text{ \AA}^{(76)}$. 最近の報告: 斜方晶系, $a=44.63$, $b=44.31$, $c=8.973 \text{ \AA}$, $d(\text{calc.})=6.98$, $d(\text{obs.})=6.75 \text{ g/cm}^3$ ⁽¹¹⁸⁾	計算量の $\text{BaCO}_3+\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ の加熱 ⁽⁵⁸⁾⁽⁵²⁾ , あるいは Sr 塩と同様にして得る ⁽⁷⁸⁾ . 明るい黄色 ⁽⁵²⁾ . 熱分析 ⁽⁵²⁾ . 加水分解すれば BaUO_4 になる ⁽⁵²⁾ . 高温まで組成変化少ない. 赤外吸収 ⁽¹¹⁸⁾ , 電荷移動スペクトル ⁽¹¹⁸⁾	(14)(58)(52)(76) (78)(118)
$\text{Ca}_2\text{U}_3\text{O}_{11}$	三斜晶系, 擬菱面体構造, $a=c=6.186$, $b=6.212 \text{ \AA}$; $\alpha=\gamma=37.12^\circ$, $\beta=37.56^\circ$ ⁽⁵⁰⁾	$2\text{Ca}(\text{NO}_3)_2+\text{U}_3\text{O}_8$ 混合物を空気中加熱. 単相では得られない. 黄土色, 900°C 以上では分解して CaU_2O_7 と CaUO_4 になる ⁽⁵⁰⁾ .	(50)
$\text{Sr}_2\text{U}_3\text{O}_{11}$	三斜晶系, Ca 塩と同型, $a=c=6.484$, $b=6.523 \text{ \AA}$; $\alpha=\gamma=35.44^\circ$, $\beta=36.10^\circ$ ⁽⁵⁰⁾	$2\text{Sr}(\text{NO}_3)_2+\text{U}_3\text{O}_8$ 混合物を空気中 $700\sim 1,000^\circ\text{C}$ に加熱して得る. コニャック色. $\Delta H_f^\circ(298 \text{ K})=-1,242 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. 空気中 $1,300^\circ\text{C}$ まで安定 ⁽⁵⁰⁾ . 赤外吸収, ラマン効果 ⁽¹⁰²⁾	(50)(102)
$\text{Ba}_2\text{U}_3\text{O}_{11}$		$6\text{BaUO}_4+\text{U}_3\text{O}_8$ 混合物を空気中 900°C に加熱して得る. 橙色. BaU_2O_7 を $1,100^\circ\text{C}$ に加熱すれば U_3O_8 との混合物として得られる. 空気中 $1,500^\circ\text{C}$ まで安定 ⁽⁵⁸⁾ . 赤外吸収 ⁽⁵⁸⁾	(58)

Ⅲ. U(V), U(IV) の化合物

化合物	結 晶 学 的 性 質	製 法, 物 理 化 学 的 性 質	文 献
LiUO ₃	菱面体晶系, R3c, LiNbO ₃ 型 ⁽⁷⁹⁾ , $a=5.901 \text{ \AA}$, $\alpha=54^\circ 36'$, $Z=1$; $d(\text{calc.})=7.67$, $d(\text{obs.})=7.46 \text{ g/cm}^3$ ⁽¹⁵⁾ . $a=4.039 \text{ kX}$, $\alpha=85.05^\circ$ ⁽⁸⁰⁾ は試料に問題がある。	Li ₂ UO ₄ +UO ₂ 混合物を真空封管中650~750°Cに加熱 ⁽⁸¹⁾ . 帯磁率 (80K以上): $\chi=C/T+A$ において $C=0.05$, $A=320 \times 10^{-6}$ ⁽⁸²⁾⁽⁸³⁾ . 低温 (16~19K) に帯磁率異常がある ⁽¹¹⁹⁾⁽¹²⁰⁾ . 黒紫色 ⁽⁸¹⁾ , 希硝酸に可溶. 電子スペクトル ⁽⁸⁴⁾ , 対称性(歪)との関係 ⁽⁸⁵⁾	(15)(9)~(89) (119)(120)
NaUO ₃	斜方晶系, GdFeO ₃ 型, $a=5.775$, $b=5.905$, $c=8.25 \text{ \AA}$; $d(\text{obs.})=7.33 \text{ g/cm}^3$ ⁽¹⁵⁾⁽⁸⁶⁾ . または $Pbnm$, $a=5.776$, $b=5.910$, $c=8.283 \text{ \AA}$ ⁽⁸⁷⁾ . $U-2O_1=2.09$, $U-4O_1=2.09 \text{ \AA}$ でウラニルは存在しない ⁽⁸⁷⁾ . $Pnma$ の報告もある ⁽⁸⁾ . 単斜晶系は誤り ⁽⁵⁾⁽²⁷⁾	Li 塩と同様にして得る (700°C以下) ⁽⁸¹⁾ , または Na ₂ U ₂ O ₇ の水素還元による ⁽⁵⁾ . 水素還元で純粋なもののは得難い. 赤褐色 ⁽⁸⁸⁾ , 希硝酸に易溶 ⁽⁸⁶⁾ . 帯磁率 (>80 K) ⁽⁸²⁾⁽⁸³⁾ . 31Kに λ 型の比熱異常 ⁽¹²¹⁾ . 帯磁率にもピーク (32~35K) があり, 磁気転移が原因 ⁽¹¹⁹⁾⁽¹²²⁾ . $\Delta H_f^\circ(298 \text{ K})=-357$ ⁽¹²³⁾ , $\Delta H_f^\circ(1,000 \text{ K})=-344.2 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ⁽¹⁰⁷⁾ . 電子スペクトル ⁽⁸⁴⁾ , 対称性(歪)との関係 ⁽⁸⁵⁾	(3)(5)(15)(27) (81)~(87)(107) (119)(121)~ (123)
KUO ₃	立方晶系, 灰チタン石型, $a=4.290 \text{ \AA}$ ⁽¹⁵⁾ . 別の値: $a=4.291 \text{ kX}$ ⁽⁵⁾ , $d(\text{calc.})=6.84$, $d(\text{obs.})=6.85 \text{ g/cm}^3$ ⁽⁸⁸⁾	Na 塩と同様にして得る ⁽⁸⁶⁾ . 褐色 ⁽⁸⁶⁾ . 比較的小さな常磁性を示す. $\chi=C/T+A$ において $C=0.04$, $A=390 \times 10^{-6}$ (92~453K) ⁽⁸⁸⁾ . 電子スペクトル ⁽⁸⁴⁾ , 対称性との関係 ⁽⁸⁴⁾⁽⁸⁵⁾	(5)(15)(83)~(89)
RbUO ₃	立方晶系, 灰チタン石型, $a=4.323 \text{ \AA}$ ⁽¹⁵⁾ ; $d(\text{calc.})=7.63$, $d(\text{obs.})=7.58 \text{ g/cm}^3$	Rb ₂ UO ₄ +UO ₂ 混合物を真空封管中400~500°Cに加熱して得る. 淡褐色 ⁽⁸⁶⁾ . Rb ₂ UO ₃ ($0.8 \leq x \leq 1$) の不定比性がある ⁽⁸⁸⁾ . 帯磁率: $C=0.05$, $A=450 \times 10^{-6}$ ⁽⁸³⁾ , この C 値から酸素は 6 配位 ⁽⁸³⁾ . 吸湿性なし. 電子スペクトル ⁽⁸⁴⁾ , スピン軌道相互作用 ⁽⁸⁴⁾ , 対称性と分裂幅の関係 ⁽⁸⁵⁾	(15)(83)(83)~(89)
CaUO ₃	立方晶系, Mn ₂ O ₃ 型, $a=10.727 \text{ \AA}$ ⁽⁸⁸⁾ . 高压型は面心立方, $a=5.38 \text{ \AA}$ ⁽⁸⁹⁾	CaO-UO ₂ 混合物を 10^{-5} torr 真空中, 1,750°C に加熱すれば得られるという. 黒色 ⁽⁸⁶⁾ . CaUO _{3.67} では $a=5.37 \text{ \AA}$ ⁽⁸⁹⁾ . しかし, その後の研究によれば存在は疑わしい ⁽⁹⁵⁾ .	(83)(89)(95)
SrUO ₃	斜方晶系, 歪んだ灰チタン石型構造, $a=6.101$, $b=8.60$, $c=6.17 \text{ \AA}$ ⁽⁹¹⁾ ; または $a=6.03$, $b=6.18$, $c=8.62 \text{ \AA}$ ⁽¹²⁴⁾	SrUO ₄ を水素気流中1,300°Cで還元してつくる ⁽⁷⁵⁾ . あるいは SrO+UO ₂ 混合物を真空封管中加熱 ⁽⁷⁸⁾ . 濃褐色 ⁽⁷⁸⁾	(75)(78)(91)(124)
BaUO ₃	立方晶系, 灰チタン石型, $a=4.40 \text{ \AA}$ ⁽⁷⁸⁾ , 擬立方 $4.387 \text{ \AA}$ ⁽⁹⁰⁾⁽⁹¹⁾ , 4.402 kX ⁽⁷⁾ の報告もある. $d(\text{obs.})=7.98 \text{ g/cm}^3$ ⁽¹⁴⁾	BaUO ₄ を水素気流中 1,200°C で還元して得る. 黒褐色 ⁽⁷⁸⁾ . 1,100°C では還元不充分 ⁽¹²⁵⁾ . 空気中では常温でも次第に酸化され, 3週間後には BaUO _{3.3-3.4} となる ⁽⁷⁾ . 帯磁率 ⁽¹²⁶⁾	(7)(14)(78)(90) (91)(125)(126)
Ca _{2.5} U _{1.33} O _{5.88}	単斜晶系, $a=5.767$, $b=5.974$, $c=8.349 \text{ \AA}$; $\beta=89.8^\circ$. $d(\text{calc.})=6.10 \text{ g/cm}^3$ ⁽¹²⁷⁾	硝酸塩を分解して得た酸化物混合物を水を含んだ水素中1,100°Cに20~30hr 加熱. Ca ₂ (Ca _{2/3} U _{1/3})UO ₆ から 0.17CaO が脱けた歪んだ灰チタン石型構造 ⁽¹²⁷⁾ . 電子スペクトル ⁽¹²⁷⁾	(127)
Sr _{2.5} U _{1.33} O _{5.88}	単斜晶系, $a=6.178$, $b=6.023$, $c=8.629 \text{ \AA}$; $\beta=89.8^\circ$. $d(\text{calc.})=6.51$, $d(\text{obs.})=6.33 \text{ g/cm}^3$ ⁽¹²⁷⁾	製法, 欠陥構造は Ca 塩の場合と同じ. 電子スペクトル ⁽¹²⁷⁾	(127)
Ba _{2.67} U _{1.33} O ₆	立方晶系, $a=8.901 \text{ \AA}$; $d(\text{calc.})=7.34$, $d(\text{obs.})=7.10 \text{ g/cm}^3$ ⁽¹²⁸⁾	製法は Ca 塩と同じ. 褐色. 帯磁率 (80~450 K): $\chi=C/T+A$ において $C=0.031$, $A=284 \times 10^{-6}$ ⁽¹²⁸⁾ . 電子スペクトル ⁽¹²⁸⁾	(128)
Ca ₂ UO ₄	正方晶系 ⁽⁸⁸⁾	CaO-UO ₂ 混合物を真空中加熱すれば 1,750°C 以下で生ずるという ⁽⁸⁸⁾ . 確認されていない。	(88)

化合物	結 晶 学 的 性 質	製 法, 物 理 化 学 的 性 質	文 献
Sr_2UO_4		Sr_2UO_5 を水素気流中還元すれば生ずるという ⁽⁷⁸⁾ 。 しかし確認されていない。	(78)
Ba_2UO_4		$\text{BaUO}_4 + \text{Ba}_3\text{UO}_6$ 混合物の水素還元により得られる という ⁽⁷⁸⁾ 。Trzebiatowski ⁽⁷⁾ も存在を想定してい るが確認されていない。	(7)(78)
Ba_3UO_5	α, β の 2 相がある。 α 相: 正方晶系, $a=6.291$, $c=8.982 \text{ \AA}$ ⁽¹²⁹⁾ 。 β 相: 立方晶系, $Fm\bar{3}m$, $a=8.915 \text{ \AA}$ ⁽¹²⁹⁾	$\text{BaUO}_3 + 2\text{BaO}$ の反応により生ずる ⁽⁷⁾ 。また $\text{Ba}_3\text{UO}_{5+x}$ があるという ⁽⁷⁸⁾ 。しかし, Ba_3UO_5 は存在 しないという報告がある ⁽¹²⁵⁾ 。	(7)(78)(125) (129)
Li_3UO_4	正方晶系, $a=4.49$, $c=8.5 \text{ \AA}$ 。NaCl 構造の 陽イオン位置を 3Li^+ と U^{5+} が規則配列 ⁽¹³⁰⁾	$\text{LiUO}_3 + \text{Li}_2\text{O}$ を真空封管中 500°C に加熱して得る (8)(82)。 $2\text{Li}_2\text{UO}_4 + \text{Li}_2\text{CO}_3$ を水素気流中 $750 \sim 900^\circ\text{C}$ に加熱してもよい ⁽⁶⁾ 。黄土色, 空気中で Li_2UO_4 に 酸化される ⁽⁶⁾ 。水素中 $1,000^\circ\text{C}$ まで安定。帯磁率 ($84 \sim 473 \text{ K}$) ⁽⁸⁸⁾ 。電子スペクトル ⁽⁸⁴⁾	(6)(8)(84)(82) (131)
Na_3UO_4	立方晶系, NaCl 型, $a=4.77 \text{ \AA}$ ⁽⁶⁾ , $4.79 \sim 4.80 \text{ \AA}$ ⁽¹³¹⁾ または $4.74 \text{ \AA}$ ⁽¹³²⁾ 。弱い超格子線を説明するためには $P4_332$, $a=9.543 \text{ \AA}$ ⁽⁸⁷⁾ 。 $Fd\bar{3}m$, $a=9.574 \text{ \AA}$ の報告もある ⁽¹³³⁾ 。 $d(\text{calc.})=6.5 \text{ g/cm}^3$	$\text{NaUO}_3 + \text{Na}_2\text{O}$ を石英管中に真空封入し $500 \sim 600^\circ\text{C}$ に加熱 ⁽⁶⁾⁽⁸²⁾ 。 $1.77\text{Na}_2\text{O}_{1.05} + \text{UO}_{2.14}$ を Ni 封管中 800°C に 2 日加熱して得る ⁽¹³⁴⁾ 。淡褐色 ⁽⁶⁾ 。 10^{-2} torr, 900°C に 3hr 加熱すれば NaUO_3 となる。 $\Delta H_f^\circ (298.15 \text{ K}) = -477.7 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ ⁽¹⁰⁷⁾⁽¹³⁴⁾ 。 ΔS_f° , ΔG_f° (135), 低温比熱 ⁽¹³⁵⁾ , 高温比熱 ($298 \sim 1,200 \text{ K}$) ⁽¹³⁶⁾	(6)(8)(82) (131)~(136)
Li_7UO_8	菱面体晶系, $a=6.61 \text{ \AA}$, $\alpha=53.27^\circ$ ($a=5.52$, $c=15.80 \text{ \AA}$) ⁽¹³⁷⁾ 。あるいは $a=5.55$, $c=15.76 \text{ \AA}$ ⁽¹³⁸⁾	$\text{LiUO}_3 + 3\text{Li}_2\text{O}$ を石英管中に真空封入し 500°C , 20 hr。別法として $2\text{Li}_2\text{UO}_4 + 5\text{Li}_2\text{O}$ または $\text{Li}_2\text{UO}_4 + \text{UO}_2 + 6\text{Li}_2\text{O}$ を石英封管中 750°C に熱して得る ⁽⁶⁾ 。 淡緑色 ⁽⁹²⁾ , 希塩酸に可溶。 $1,000^\circ\text{C}$ 水素で還元され ない ⁽⁶⁾ 。帯磁率 ($195 \sim 373 \text{ K}$) ⁽⁸³⁾ , 電子スペクトル (84), 対称性との関係 ⁽⁸⁵⁾	(6)(8)(92) (93)(137)(138)
$\text{Cs}_2\text{U}_4\text{O}_{12}$	α, β, γ の 3 相がある。 α 相: 菱面体晶系, $R\bar{3}m$, $a=10.9623 \text{ \AA}$, $\alpha=89.402^\circ$ 。 β 相: 単 斜晶系, $P2_1$, $a=7.886$, $b=8.002$, $c=10.793 \text{ \AA}$; $\beta=92.62^\circ$ 。 γ 相: 立方晶系, $Fd\bar{3}m$, $a=11.2295 \text{ \AA}$ ⁽¹⁴⁰⁾	Cs_2CO_3 と無定形 UO_3 とを計算量混合し, $1,040^\circ\text{C}$ に加熱して得る ⁽¹¹¹⁾ 。 $\alpha \rightarrow \beta$ 転移 625°C , $\beta \rightarrow \gamma$ は 695°C (140)。空気中 $1,250^\circ\text{C}$ まで安定 ⁽¹¹¹⁾ 。構造は層構造 でなく UO_2 に近い ⁽¹¹⁴⁾ 。	(111)(114)(140)
Mg_2UO_6	立方晶系, CaF_2 型, $a=5.284 \text{ \AA}$ ⁽⁷⁵⁾ あるいは $a=5.275$ ⁽⁸⁶⁾ , または $5.281 \text{ \AA}$ ⁽⁹³⁾ 。 Mg と U は陽イオン位置を不規則に占める ⁽⁹⁴⁾ 。	$\text{Mg}_v\text{U}_{1-v}\text{O}_{2+x}$ の限界組成の化合物と考えられる ⁽⁸⁸⁾ (94)。 $\text{MgUO}_4 + \text{UO}_2$ を真空封管中 850°C ⁽⁸⁶⁾ , $\text{MgUO}_4 + \text{MgU}_3\text{O}_{10}$ を真空中熱分解 ⁽⁶¹⁾ , または He 気流中 $1,200^\circ\text{C}$ に加熱して得る ⁽⁹³⁾ 。黒色。帯磁率 $\chi = C/(T + A)$ において $C=0.16$, $A=415 \times 10^{-6}$ ⁽⁸³⁾ 。電子ス ペクトル ⁽⁸⁴⁾ , 対称性との関係 ⁽⁸⁵⁾	(6)(8)(83)~(86) (93)(94)
CaU_2O_6	立方晶系, CaF_2 型, $a=5.379 \text{ \AA}$; $d(\text{calc.})=8.71 \text{ g/cm}^3$ ⁽⁸¹⁾	CaU_2O_7 を真空中 $850 \sim 1,100^\circ\text{C}$ で熱分解すれば得 られる ⁽³³⁾⁽⁶¹⁾ 。あるいは 600°C で NH_3 ガスにより還 元して得る ⁽⁹⁵⁾ 。黒色 ⁽⁶¹⁾ , $\text{CaU}_2\text{O}_{5.95} \sim \text{CaU}_2\text{O}_{6.05}$ に 不定比性がある ⁽⁶¹⁾ 。帯磁率 ($85 \sim 300 \text{ K}$) $\chi = C/(T + A)$ において $C=0.40$, $A=116$, $A=150 \times 10^{-8}$; $\mu=1.79$ ⁽⁹⁵⁾	(33)(61)(95)
SrU_2O_6	立方晶系, CaF_2 型, $a=5.452 \text{ \AA}$; $d(\text{calc.})=9.07 \text{ g/cm}^3$ ⁽⁸¹⁾	Ca 塩と同様にして得る ⁽³³⁾⁽⁶¹⁾⁽⁹⁵⁾ 。 $1,100^\circ\text{C}$ は臨界 温度に近い ⁽⁶¹⁾ 。 $\text{SrU}_2\text{O}_7 \sim \text{SrU}_2\text{O}_{6.6}$ および $\text{SrU}_2\text{O}_{6.4} \sim \text{SrU}_2\text{O}_{6.95}$ に不定比性 ⁽⁶¹⁾ 。 $\text{SrU}_2\text{O}_{6.6} \sim \text{SrU}_2\text{O}_{6.0}$ の 報告もある ⁽⁹⁹⁾ 。帯磁率 ($85 \sim 300 \text{ K}$): $C=0.42$, $A=111$, $A=150 \times 10^{-8}$; $\mu=1.82 \text{ B.M.}$ ⁽⁹⁵⁾	(33)(61)(95)(99)

化合物	結 晶 学 的 性 質	製 法, 物 理 化 学 的 性 質	文 献
BaU ₂ O ₆	立方晶系, CaF ₂ 型, $a \approx 5.63 \text{ \AA}$ ⁽⁹⁵⁾	Ca 塩と同様 ⁽³⁸⁾⁽⁶¹⁾⁽⁹⁵⁾ にして得る。または BaU ₂ O ₇ を水素気流中650°Cに加熱する ⁽⁷⁵⁾ 。黒色, 酸に難溶 ⁽⁹⁵⁾ 。真空中あるいはチッ素中1,000°Cで分解し, BaUO _{4-x} +UO ₂ となる ⁽⁷⁸⁾⁽⁹⁵⁾ 。帯磁率 (85~300 K): $C=0.35$, $\Delta=146$, $A=150 \times 10^{-6}$; $\mu=1.68 \text{ B.M.}$ ⁽⁹⁵⁾	⁽³³⁾⁽⁶¹⁾⁽⁷³⁾⁽⁹⁵⁾
CaU ₂ O ₆	立方晶系, 陽イオンが Cu ₂ Au 型に規則配列するためとみられる超格子線が観測される ⁽⁸⁹⁾ 。	CaO+U ₃ O ₈ 混合物を900~1,200°Cで60,000 atmに加压して得る ⁽⁸⁹⁾ 。CaU ₂ O _{6-x} の不定比領域がある ⁽⁸⁹⁾ 。MgU ₂ O ₆ は同じ方法で得られない ⁽⁹⁶⁾ 。	⁽⁸⁹⁾⁽⁹⁶⁾
Ba ₂ U ₂ O ₇	単斜晶系, 擬正方, $a=b=11.56$, $c=11.31 \text{ \AA}$; $\beta \approx 90^\circ$, $d(\text{calc.})=7.58$, $d(\text{obs.})=7.46 \text{ g/cm}^3$ ⁽¹⁴¹⁾	BaU ₂ O ₆ +BaO の反応 ⁽⁸⁶⁾ , または Ba ₂ UO ₅ +UO ₂ 混合物を真空封管中600~1,000°Cに加熱して得る。帯磁率 $\chi=C/T+A$ において $C=0.0425$, $A=400 \times 10^{-6}$ ⁽¹⁴¹⁾ 。電子スペクトル ⁽⁸⁴⁾ および帯磁率 C 値から U ⁵⁺ の周囲の酸素は6配位	⁽⁸⁴⁾⁽⁸⁶⁾⁽¹⁴¹⁾

III. ウラン(VI)酸塩*

代表的なものは $M_2^{2+}U_nO_{3n+1}$ (M^{2+} : アルカリ金属) および $M^{2+}U_nO_{3n+1}$ (M^{2+} : アルカリ土類金属) の系列の化合物であるが, このほかにも $M_4^{2+}UO_6$, $M_2^{2+}UO_5$, $M_3^{2+}UO_6$, $M_2^{2+}U_3O_{11}$ などの化合物が知られている。

1. 製 法

アルカリまたはアルカリ土類金属の炭酸塩, 硝酸塩あるいは塩化物を目的の M/U 比に U₃O₈ あるいは UO₃ と摩砕, 混合したのち, 空气中または酸素気流中で500~1,000°Cに加熱して得る。アルカリ金属の酸化物は平衡圧が高いため高温では蒸発する。平衡圧は Li から Cs まで原子番号の順に増す。したがって, Cs 化合物を得るには600~700°C以下 ⁽²⁸⁾⁽⁶⁰⁾ で反応させる必要がある。Li の場合でも1,000°C ⁽²²⁾ は高い方で, 普通は600~900°C ⁽²²⁾⁽²⁸⁾ で反応を行わせる。アルカリの塩としては, ソ連の一連の報告(ANL-Trans-33)では炭酸塩が好んで使われている。しかし, 反応性は硝酸塩の方が高い ⁽²⁸⁾。塩化物は特異で, Na および K では一ウラン酸塩を得ようとして U₃O₈ または UO₃ と, 過剰の塩化物とを反応させても, 常に二ウラン酸塩が生じ, 一ウラン酸塩は得られない ⁽²⁸⁾⁽⁶⁶⁾。ただし Li の場合には得られる。炭酸塩でも初めは二ウラン酸塩が生じ, このとき未反応のアルカリ塩が残っていれば次の段階として一ウラン酸塩が生成するという ⁽²³⁾。

アルカリ土類金属の場合には酸化物もしくは使われる。アルカリ土類の酸化物は蒸発しないから, 化合物の分解温度以下であれば反応温度は1,000°C以上であってよい。いずれにせよ, これら固相反応で均一な生成物を得るためには, 摩砕, 混合と加熱のサイク

ルを繰り返して行うことが必要である。混合性を良くするためには溶液中での混合, 共沈の方法もある ⁽¹⁴⁾。

2. 結 晶 構 造

$M_2^{2+}U_nO_{3n+1}$ および $M^{2+}U_nO_{3n+1}$ 系列のウラン酸塩に共通した大きな特徴は, これらの化合物中にウラニル, UO₂²⁺, が存在することである。O-U-O は直線状に結合し, その U-O 距離は一般に他の U-O 結合よりも短く1.9 Å 前後である。ウラニルを形成する U-O 結合は primary bond と呼ばれ, その酸素は O₁ と表わされる。それ以外の U-O 結合は secondary bond と呼ばれ, 酸素は O_i と表わされる。U-O₁ 結合の長さは通常2.2~2.5 Å である。

一ウラン酸塩の基本構造は, 平面状に配置したウランを結ぶ secondary bond から成る層面と, それぞれのウランから出てこの層面と垂直にウラン原子の上下に結合した primary bond から成る。 β -Li₂UO₄ ⁽¹⁴⁸⁾, CaUO₄, α -SrUO₄ ⁽⁴²⁾ ではウランのまわりの secondary bond は6本あり, 酸素は c 軸方向から見れば正六角形を成して配置し, そのうち3個が1つおきに層面の上方約0.5 Å に位置し, 残りの3個は下方約0.5 Å に位置する。したがって, primary bond と secondary bond の角はウランを挟んで75~80° となっている。第1図(a)に Zachariasen ⁽¹⁴⁹⁾ より引用して, この様子を模式的に示す。

BaUO₄, MgUO₄ の secondary bond はいずれも4本である。しかし, 両化合物の結合の様式は異なり, BaUO₄ では第1図(b)に示すように, 2つの U-O₁ 結合の角($\angle U-O_1-U$)は約180° であるのに対し, MgUO₄ では第1図(c)に示すように約90° である。その結果, BaUO₄ では正方形を基本パターンとした無限に広

* 分類の便宜上, イオン結合を仮定した。

第1図

がる2次元網目構造が図の紙面内に形成されるのに対して, MgUO_4 では紙面内を走る多数の無限に長い鎖が形成される。第1図にはアルカリ金属あるいはアルカリ土類金属の位置が記入されていないが, これらは紙面に平行に幾重にも重なる層の中間に位置し, 層と層とを結びつける役割を果している⁽¹⁴⁹⁾。 $\alpha\text{-Li}_2\text{UO}_4$, $\beta\text{-Na}_2\text{UO}_4$, K_2UO_4 , Rb_2UO_4 , Cs_2UO_4 などの一ウラン酸塩も BaUO_4 型に O_I がウランに4配位した構造をとる⁽²⁶⁾。一方, $\alpha\text{-Na}_2\text{UO}_4$ は MgUO_4 と同じく, 無限に続く $[(\text{UO}_2)_2]^{2-}$ 鎖より成ると考えられる⁽²⁸⁾。Zachariasen⁽¹⁴⁸⁾ のいう Na_2UO_4 , K_2UO_4 の結晶構造は後の研究の結果と一致せず, おそらくアルカリ金属の蒸発により生じた二ウラン酸塩を誤認したものと思われる。

二ウラン酸塩 $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$, $(\alpha\text{-})\text{K}_2\text{U}_2\text{O}_7$, $\text{Rb}_2\text{U}_2\text{O}_7$ は, CaUO_4 などと同じ六方網目状層構造を基本骨格としている。二ウラン酸塩は結合力の弱い O_I が一部欠落した構造をもつが, その O_I 位置は無秩序⁽⁴⁴⁾ ではなく, 初めの六方の配列が歪んで U_2O_8 にみられるような4配位と5配位の格子点が生じ, これが1:1に規則配列した構造をとる⁽⁵⁹⁾。

二ウラン酸塩では第1図(a)の紙面上方に位置する O_I の真上に次の層のウラン位置がきて, これをさらに2回繰り返して4層目は第1層と同じになる。 $\beta\text{-K}_2\text{U}_2\text{O}_7$ はこの層の重なりが無秩序になったものと考えられる⁽⁴⁴⁾。

BaU_2O_7 (正方晶系) は MgUO_4 と類似の無限鎖構造をもつが, MgUO_4 と異なり鎖は1方向(a 軸方向)へ伸びるのみでなく, b 軸方向へも別の鎖が伸びている⁽⁶³⁾。したがって, 直交する2本の鎖を結ぶ位置にある酸素を O_I とすれば, BaU_2O_7 には O_I , O_I , O_I の3種が存在することになる。

ポリウラン酸塩は詳しい研究が少ないが, Na 塩については $n=2.1\sim 2.5$ に $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$ とよく似た6配位層状構造の別の相が現れ, さらに $n=13$ 付近にも $\alpha\text{-UO}_3$

に似た斜方相が存在する⁽⁵⁸⁾。 K 塩の場合には $n=3$ および $n>8$ に別種の相が存在するが, いずれも Na 塩と同様に6配位層構造を基本とした構造をもつ⁽⁵⁹⁾。一般に n が増すと配位する O_I が減り, また層間のアルカリ金属が少なくなるために凝集力が減って, 層間距離は僅かながら増大する⁽⁵⁹⁾。 $\text{MgU}_3\text{O}_{10}$ も $\alpha\text{-UO}_3$ 型の6配位層構造を基本パターンとしている⁽⁶⁴⁾。

$\text{M}_2^{2+}\text{U}_n\text{O}_{3n+1}$, $\text{M}^{2+}\text{U}_n\text{O}_{3n+1}$ 系列以外のもものでは Li_4UO_8 , Na_4UO_8 の結晶構造が特異的である。これら化合物では1つのウランに2つのウラニルが直交した UO_4^{2-} 平面が生じていて, この面に垂直に2個の O_I がウラン原子の上下に配位している。 UO_4^{2-} に2つの O_I が結合した UO_6 八面体は互いに O_I 頂点を共有して鎖状に無限に続いた構造をとる⁽¹³⁾。

$\text{M}_3^{2+}\text{UO}_6$ 化合物($\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$)の構造は歪んだ灰チタン石型($\text{M}[\text{M}_{1/2}\text{U}_{1/2}\text{O}_3]$)である。 $[\text{M}_{1/2}\text{U}_{1/2}]$ に相当するアルカリ土類とウランは八面体位置に規則配列している⁽⁷⁵⁾。しかし, 共有結合性が混在するために $\text{U}-\text{O}-\text{M}$ の結合は直線的でなく, Ca, Sr 化合物では 140° 前後を示す⁽⁷⁶⁾。

3. 物理, 化学的性質

ウラン(VI)酸塩の色は黄色のものが多く, 一ウラン酸塩はみな黄色であるが, 二ウラン酸塩その他では橙色あるいは赤橙色のものも存在する。これらの発色にはウラニルの電荷移動スペクトルが関係している⁽¹¹⁸⁾。酸素が不足して不定比化合物となれば, 生じた U(V) あるいは U(IV) のために, 化合物は急速に褐色を帯び, あるいは黒色となる⁽⁵⁰⁾。

アルカリ金属の一ウラン酸塩は Li 塩以外は吸湿性が強い。 $\text{M}_4^{+}\text{UO}_3$ 型化合物は Li, Na 化合物とともに極めて吸湿性が強い。

熱的安定性は, 金属(酸化物)成分の蒸発および酸素の不定比性の2つの要素でさまる。一般にアルカリ金属の酸化物は蒸発しやすく, その傾向は原子番号の順に増大する。したがって, 空気中高温で加熱を続ければ一ウラン酸塩は二ウラン酸塩を経て, M/U 比の小さいポリウラン酸塩に次第に移行, 分解する⁽²⁸⁾⁽³¹⁾⁽⁷²⁾。アルカリ土類酸化物は蒸発しないから, そのウラン(VI)酸塩は一般にアルカリ塩よりも高温まで安定である。しかし, 高温では酸素が飛んで次第に不定比性が増す。不定比性は M/U 比の小さな化合物ほど低温から顕著に現れる。ポリウラン酸塩は n が大きくなり M/U 比が減少するとともに, 結晶構造は $\alpha\text{-UO}_3$ または $\alpha\text{-U}_3\text{O}_8$ に近づく。しかし, 僅かでも金属成分を含むと結晶が大幅に安定化することは確かだ, 例えば $\alpha\text{-UO}_3$

は600°Cで分解する⁽¹⁵⁰⁾のに対し、 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 13\text{UO}_3$ は900°Cまで安定である⁽⁵⁸⁾。

赤外吸収は比較的詳しく研究されている。ウラニルを含んだウラン酸塩の吸収で最も高振動数のものは、600~900 cm^{-1} に見出される $\text{O}_1\text{-U-O}_1$ の逆対称伸縮振動に起因する強い吸収であるが、その振動数は化合物によって異なるので、高感度で不純物が検出される⁽²⁸⁾。赤外スペクトルの解釈に当っては、特にイオン結晶では遠距離にわたるクーロン相互作用のため振動数の複雑な計算が一般に必要となる。しかし、ウラニルではウランと酸素の結合が特別強いので、独立した3原子直線分子として近似的に取り扱うことができ⁽¹⁵¹⁾、ウラニルの逆対称伸縮振動数から Badger の経験式を用いて U-O_1 距離が求められる。この値はX線または中性子回折の値とよい一致^{(13) (28) (58) (63)}を示すことが多い。また、Ohwada は GF 行列法を用いたスペクトルの全体的な解釈を試みている^{(17) (28) (34) (71)}。

帯磁率が MgUO_4 , SrUO_4 , BaUO_4 , CaU_2O_7 , SrU_2O_7 , BaU_2O_7 に対して測定されている⁽⁹⁵⁾。ウラン(VI)酸塩ではウランは閉殻構造になっているから反磁性しか示さないものと予想されていたが、実際には弱い常磁性(U(V)化合物の1/10程度)を示す。この常磁性はウラニルの共有結合性が強いために現れるもので、分子軌道法を用いて解釈される^{(95) (152)}。

IV. ウラン(V), (IV)酸塩*

主なウラン(V)酸塩は M^+UO_3 ($\text{M}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$), M_3^+UO_4 ($\text{M}=\text{Li}, \text{Na}$), $\text{M}^{2+}\text{U}_2\text{O}_6$ ($\text{M}=\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$), ウラン(IV)酸塩には M^{2+}UO_3 ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$)がある。 $\text{M}_2^{2+}\text{UO}_4$, $\text{M}_3^{2+}\text{UO}_5$ 化合物については不明な点が多い。

1. 製 法

ウラン(V)酸塩を得る目的には U(IV)化合物と U(VI)化合物とをウラン比として1:1に混合したのち、真空密封系内で反応させる方法がよく用いられる。例えば、 LiUO_3 は LiUO_4 と UO_2 との等モル混合物を石英ガラス容器内に真空封入し、650~750°Cに加熱して得られる⁽⁶¹⁾。アルカリ金属の一ウラン酸塩は Li 塩以外は吸湿性が強いから、石英ガラス・アンプルに真空封入する前に、あらかじめ真空中に吸引しながら200~300°Cに予熱して水分を除去しておくのがよい。

ウラン(VI)酸塩を水素気流中で加熱して還元する方法も使われる。アルカリ金属塩では KUO_3 ⁽⁶⁾, Li_3UO_4 ⁽⁶⁾ などが得られているが、反応条件は微妙で、低温では還元反応が進まず、高温ではアルカリ金属(酸化物)が

蒸発する。アルカリ金属は原子番号の多いものほど蒸発しやすくなるから、この順に反応温度を下げる必要がある。

アルカリ土類金属は蒸発し難いから、高温での水素還元法は有力である。 M^{2+}UO_3 ($\text{M}=\text{Sr}, \text{Ba}$) はこの方法で得られる。水素は水分を充分に除去して使う。 BaUO_4 を還元して BaUO_3 にする場合、1,100°Cでは反応が不充分で均一相が得られず⁽¹²⁵⁾、1,200°Cが必要である^{(7) (75)}。

ウラン(VI)酸塩を真空中で加熱して酸素を蒸発させる方法もある。アルカリ金属塩では酸素よりも先に金属酸化物が蒸発してしまうので適さないが、アルカリ土類金属のウラン(V)酸塩 $\text{M}^{2+}\text{U}_2\text{O}_6$ の製法として使われている^{(33) (61)}。ただし、定比組成のものを得るのは困難である⁽⁸⁶⁾。 NH_3 ガスによる還元も好結果を与える⁽⁹³⁾。また、真空の代わりに不活性ガス気流中で高温に加熱する場合もある。 $\text{Mg}_y\text{U}_{1-y}\text{O}_{2+x}$ ($0 \leq y \leq 0.33$)⁽⁹³⁾, NaUO_3 ⁽⁸⁷⁾ などが得られている。

2. 結 晶 構 造

U(V), U(IV)化合物にはウラニル・グループが存在しないから層構造もなく、構造はイオン結晶によく見られる簡単なものが多い。

M^+UO_3 , M^{2+}UO_3 型化合物は CaUO_3 を除いて、灰チタン石構造ないしは歪んだ灰チタン石構造をもつ。 LiUO_3 は Li^+ のイオン半径が小さいため菱面体に歪んだ LiNbO_3 構造を示す。 NaUO_3 は斜方に歪んだ GdFeO_3 (CaTiO_3) 構造をもつが、格子定数 $a=5.775$, $b=5.905$, $c=8.25 \text{ \AA}$ を変換してみれば $a'=c'=4.130$, $b'=4.125 \text{ \AA}$, $\beta'=91.28^\circ$ となり、立方灰チタン石構造からの歪は大きくない。 UO_6 八面体はほとんど正八面体となっている⁽⁸⁷⁾。 K, Rb 化合物は立方灰チタン石型、 BaUO_3 は立方ないしは擬立方灰チタン石型である。

M_3^+UO_4 化合物では Li_3UO_4 は正方に歪んだ NaCl 構造をもち、結晶中 Li と U は陽イオン位置を3:1に規則配列している。 Na_3UO_4 の結晶構造については一致した結論がまだ得られていない。X線回折線のうち強いものは面心立方に帰属されるが、そのほかに多くの弱い線が存在する。これを含めるためには $2 \times 2 \times 2$ 倍の格子をとり、空間群を $P4_232$ とすればよい。組成は $\text{Na}_{11}\text{U}_5\text{O}_{18}$ となる⁽⁸⁷⁾。ところが化学分析した組成は Na_3UO_4 に近く、 $\text{Na}_{11}\text{U}_5\text{O}_{18}$ にはなり得ない⁽¹³⁴⁾。一方、空間群を $Fd3m$ とした報告もある⁽¹³³⁾。

* 分類の便宜上、共有結合性は無視して平均原子価をとった。

$M^{2+}U_2O_6$ 型化合物はすべて立方晶系で CaF_2 構造をもつ。結晶中でアルカリ土類金属とウランは1:2の割合で陽イオン位置を統計的に占める。 MgU_2O_6 では Mg^{2+} のイオン半径が小さいため、その近傍の U^{3+} の位置のズレがかなり大きくなっている⁽⁹⁴⁾。

3. 物理, 化学的性質

色は一般に褐色または黒色である。 Li_7UO_6 は例外で淡緑色を示す。希硫酸に溶けるが、硝酸への溶解が塩酸、硫酸に比べて速い⁽⁹⁵⁾⁻⁽⁷⁾⁽⁹⁵⁾。

空气中に放置すれば Li_3UO_4 は酸化されて Li_2UO_4 になる。 Na_3UO_4 も常温で酸素、水、炭酸ガスを多量に吸収する⁽⁹⁶⁾。 $BaUO_3$ は空气中3週間で $BaUO_{3.38}$ まで組成が変る。

ウラン(V)酸塩あるいはウラン(IV)酸塩を空气中で加熱すれば直ちに酸化されてウラン(VI)酸塩になる。水素気流中で加熱すれば、アルカリ金属の塩の場合には高温ではアルカリ金属の蒸発が起る。 Li_3UO_4 , Li_7UO_6 は1,000°Cまで安定であるが⁽⁹⁶⁾, Na_3UO_4 , $LiUO_3$ はそれぞれ700, 500°Cで水素気流中次第に分解する。

電子スペクトルが $LiUO_3$, $NaUO_3$, KUO_3 , $RbUO_3$, MgU_2O_6 , CdU_2O_6 , Li_3UO_4 , Li_7UO_6 , $Ba_2U_2O_7$ について4,000~40,000 cm^{-1} にわたって測定され、 $f \rightarrow f$ 遷移に配位子場が大きな影響を与える事が見出された⁽⁹⁴⁾。 KUO_3 , $RbUO_3$ ではU(V)のまわりの酸素は正八面体をつくって配位しているが、この場の中でU(V)のエネルギー単位は Γ_7 , Γ_8 , Γ_7^* , Γ_8^* , Γ_6 に分裂するはずである。スピン・軌道相互作用を1,770 cm^{-1} において $\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_8$, $\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_7^*$, $\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_8^*$, $\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6$ の各遷移について計算値と実測値により一致がみられた。これを逆に使えば配位の対称性が推定される⁽⁹⁴⁾。軸性場の影響は文献⁽⁹⁵⁾に詳しい。

Kemmler-Sack ら⁽⁹³⁾⁽¹⁴¹⁾ は $LiUO_3$, $NaUO_3$, KUO_3 , $RbUO_3$, Li_3UO_4 , Li_7UO_6 , MgU_2O_6 , CdU_2O_6 , $Pb_2U_2O_7$, $Ba_2U_2O_7$ の帯磁率を85~473 Kの範囲で測定した。帯磁率を Langevin-Debye 型の式 $\chi = C/T + A$ で表わしたとき、Curie 定数 C はU(V)のまわりの酸素の配位数によって異なり、配位数が6であれば0.03~0.06, 8では0.12~0.18となる。 CaU_2O_6 , SrU_2O_6 , BaU_2O_6 についても85~300 Kの間で帯磁率が測定されている⁽⁹⁵⁾。 $LiUO_3$ の低温帯磁率は16 K⁽¹²⁰⁾ または19 K⁽¹¹⁹⁾ に磁気転移のピークを示す。 $NaUO_3$ も32 K⁽¹²²⁾ または35 K⁽¹¹⁹⁾ に同様の転移があり、 λ 型の比熱異常が観測される⁽¹²¹⁾。Miyake ら⁽¹²⁰⁾⁽¹²²⁾ はウラン間の反強磁性超交換相互作用を考えて解釈を試みている。

V. その他

1. ウラン酸塩の存在

$M^{2+}U_nO_{3n+1}$ 化合物について存在の別をみると、三ウラン酸塩では MgU_3O_{10} のみが存在する。これには Mg^{2+} の小さなイオン半径も関係があるものと思われる。 $M_4^+UO_6$ 型化合物では Li , Na 塩は存在するが、 K 以上の塩は文献⁽⁶⁵⁾⁽⁷³⁾に従っても得られないという⁽¹³⁾。

なお、三ウラン酸とでもいえる興味ある化合物の報告がある⁽¹⁵³⁾。化合物は三斜晶系の結晶で、組成は $H_2U_3O_{10}$ と表われ、赤外吸収スペクトルは三ウラン酸塩に似ている。

ウラン(V)酸塩では M^+UO_3 型化合物では Cs 塩が得られていない⁽⁹⁶⁾。一方、 $M^{2+}UO_3$ 化合物では $MgUO_3$ が存在しない。 $M_3^+UO_4$ 型化合物については Li , Na の塩は存在するが、 K , Rb , Cs 塩は知られていない。 $M_7^+UO_6$ 化合物は Li 塩のみが得られている⁽⁶⁾。

2. 不定比性

ウラン酸塩の不定比性は(a)アルカリまたはアルカリ土類酸化物の固溶、(b)アルカリまたはアルカリ土類金属の固溶、(c)酸素組成の増減の3方式に従って起り得る。(b)と(c)では混合原子価が生ずる。(a)に従うものは、例えば $Na_{2-2x}U_2O_{7-x}$ ($0 \leq x \leq 0.07$)⁽⁵⁶⁾⁽⁵⁹⁾ の報告がある。(b)としては最近のナトリウムウランブロンズ Na_xUO_3 ($0 \leq x \leq 0.14$)⁽¹⁵⁴⁾ などがその例となる。(c)のタイプの不定比性は最も一般に見られるもので、ウラン(VI)酸塩から生じたものとしては、例えば $Na_2U_2O_{7-x}$ ($0 \leq x \leq 0.5$)⁽⁵⁹⁾, $K_2U_2O_{7-x}$, $Cs_2U_4O_{13-x}$ ⁽³¹⁾⁽¹¹¹⁾, $CaUO_{4-x}$ ($0 \leq x \leq 0.5$)⁽¹¹⁰⁾, α - $SrUO_4$ ($0 \leq x \leq 0.5$)⁽⁹⁸⁾, CaU_2O_{7-x} ($0 \leq x \leq 0.13$)⁽⁶¹⁾, SrU_2O_7 ($0 \leq x \leq 0.4$)⁽⁶¹⁾, SrU_4O_{13-x} ⁽⁵⁰⁾⁽⁹⁹⁾ などがよく知られている。結晶構造と不定比性の間に深い関係があるのは確かで、例えば、菱面体晶系の $CaUO_4$, α - $SrUO_4$ の不定比性は大きい、斜方晶系の β - $SrUO_4$, $BaUO_4$ ではきわめて小さい。

ウラン(V)酸塩から生じた不定比化合物では MgU_2O_{6+x} ($-0.16 \leq x \leq 0.03$)⁽⁶¹⁾, CaU_2O_{6+x} ($-0.05 \leq x \leq 0.05$)⁽⁵⁰⁾⁽⁶¹⁾, SrU_2O_6 ($-0.05 \leq x \leq 0.4 \sim 0.6$)⁽⁶¹⁾⁽⁹⁹⁾, BaU_2O_{6+x} ($x \leq 0.86$)⁽⁶¹⁾ がよく知られている。そのほかウラン(IV)酸塩には $BaUO_{3+x}$ などがある。 $Mg_{1-y}U_{1-y}O_{2+x}$ は UO_2 に Mg と酸素が溶け込んだ不定比化合物で、 $0 \leq y \leq 0.33$ の広い範囲で存在する⁽⁹⁸⁾⁽⁹⁹⁾。 SrO は -110 kcal/mol O_2 の酸素ポテンシャル中で1,500°Cにおいて UO_2 に12 mol% まで固溶する⁽¹⁵⁵⁾。しかし、 BaO は同

じ条件下でほとんど固溶しない⁽¹⁵⁵⁾。

ウラン酸塩では一般に U(VI) が安定化され、その傾向は M/U 比が大きいものほど著しい。例えば、 $M^{2+}/U=2$ のほかにさらにアルカリ土類または希土類を加えた 4 元系ウラン酸塩は、水素中 1,100°C に加熱しても U(V) よりも低い原子価には還元されない^{(125) (127) (156)}。UO₂ に Mg を加えた場合にも同様な効果がみられ、添加とともに酸素圧が大幅に増加する^{(93) (157) (158)}。逆に、ウラン(VI)酸塩は容易に U(V), U(IV) を含まない状態で得られるから、これを利用してウラン酸化物中の酸素が定量される⁽¹⁵⁹⁾。

3. Na₃UO₄ の熱力学

高速増殖炉で被覆管が破損し、U-Pu 混合酸化物より成る燃料と冷却材の Na が反応する場合が考えられる。これに関連して、UO₂ と金属 Na の反応が詳しく調べられた。UO_{2+x} と Na とは酸素圧のある一定値以上で反応して Na₃UO₄ を生成する^{(107) (131)}。Na₃UO₄, UO_{2+x}, Na の 3 相共存の平衡酸素圧は 1,000 K で 3.24×10^{-35} atm, 1,200 K で 1.62×10^{-27} atm である⁽¹⁰⁷⁾。酸素圧の上昇とともに次の 4 つの 3 相共存域が順次形成される: (Na₃UO₄, NaUO₃, UO₂), (Na₄UO₅, NaUO₃, Na₃UO₄), (Na₂UO₄, NaUO₃, Na₄UO₅), (Na₂U₂O₇, NaUO₃, Na₂UO₄)⁽¹⁰⁷⁾。

Na₃UO₄ の熱力学量として $\Delta H_f^\circ(298\text{ K})$ ^{(107) (134)}, $\Delta H_f^\circ(1,000\text{ K})$ ⁽¹⁰⁷⁾, $\Delta S_f^\circ(298\text{ K})$ ⁽¹³⁵⁾, $\Delta S_f^\circ(1,000\text{ K})$ ⁽¹⁰⁷⁾, $S^\circ(298\text{ K})$ ⁽¹³⁵⁾, $\Delta G_f^\circ(298\text{ K})$ ⁽¹³⁵⁾ などが得られている。また、5~350 K⁽¹³⁵⁾, 500~1,200 K⁽¹³⁶⁾ の 2 つの温度領域で比熱とエンタルピー変化が測定された。

U_{0.8}Pu_{0.2}O_{2-x} と Na が反応すれば Na₃MO₄ が生成するが、この化合物の Pu/U 比は初めの混合酸化物とほぼ同じである^{(107) (160)}。この平衡酸素圧が Blackburn のモデルを用いて計算され、実測値との比較的良好一致が得られている⁽¹⁶⁰⁾。

本稿をまとめるに当たって、いろいろとご助言をいただいた日本原子力研究所燃料化学研究室長田川博章氏に感謝する。

— 参 考 文 献 —

- (1) KOVBA, L.M.: *Sov. Radiochem.*, **13**, 319 (1971).
- (2) O'HARE, P.A.G., *et al.*: *J. Chem. Thermodyn.*, **6**, 1161 (1974).
- (3) CORDFUNKE, E.H.P., *et al.*: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **33**, 2427 (1971).
- (4) O'HARE, P.A.G., *et al.*: *J. Chem. Thermodyn.*, **5**, 769 (1973).
- (5) IPPOLITOVA, E.A., *et al.*: "Investigations in the Field of Uranium Chemistry", (Ed. SPITSYN, V. I.), *ANL-Trans-33*, p. 153 (1961). (以下 *ANL-Trans-33* と略)
- (6) SCHOLDER, R., *et al.*: *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **327**, 15 (1964).
- (7) TRZEBIATOWSKI, W., *et al.*: *Nukleonika*, **5**, 587 (1960).
- (8) OSBORNE, D.W., *et al.*: *J. Chem. Thermodyn.*, **6**, 751 (1974).
- (9) KOVBA, L.M., *et al.*: *Sov. Radiochem.*, **13**, 796 (1971).
- (10) VAN EGMOND, A.B.: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **38**, 1649 (1976).
- (11) O'HARE, P.A.G., *et al.*: *J. Chem. Thermodyn.*, **6**, 251 (1974).
- (12) JAKES, D., *et al.*: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **36**, 3885 (1974).
- (13) HOEKSTRA, H., SIEGEL, S.: *ibid.*, **26**, 693 (1964).
- (14) RÜDORFF, W., PFITZER, F.: *Z. Naturforsch.*, **9b**, 568 (1954).
- (15) RÜDORFF, W., *et al.*: *Angew. Chem.*, **74**, 429 (1962).
- (16) O'HARE, P.A.G., *et al.*: *J. Chem. Thermodyn.*, **9**, 963 (1977).
- (17) OHWADA, K.: *J. Chem. Phys.*, **56**, 4951 (1972).
- (18) LEONIDOV, V.Ya., *et al.*: *Zh. Fiz. Khim.*, **34**, 1862 (1960).
- (19) VORONOV, N.M., *et al.*: "Physical Chemistry of Alloys and Refractory Compounds of Th and U", (Ed. IVANOV, O.S.), p. 215 (1972), Jerusalem.
- (20) FUJINO, T., *et al.*: *Z. Kristallogr.*, **145**, 299 (1977).
- (21) ZACHARIASEN, W.H.: *MDDC-1152*, (1946).
- (22) EFREMOVA, K.M., *et al.*: *ANL-Trans-33*, p. 65 (1961).
- (23) EFREMOVA, K.M., *et al.*: *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, **124**, 1057 (1959).
- (24) KOVBA, L.M., *et al.*: *ibid.*, **120**, 1042 (1958).
- (25) NEUHAUS, A., RECKER, K.: *Z. Elektrochem.*, **63**, 89 (1959).
- (26) SPITSYN, V.I., *et al.*: *ANL-Trans-33*, p. 4 (1961).
- (27) PRIGENT, J., LUCAS, J.: *Bull. Soc. Chim. France*, **4**, 1129 (1965).
- (28) HOEKSTRA, H.R.: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **27**, 801 (1965).
- (29) OHWADA, K.: *ibid.*, **32**, 1209 (1970).
- (30) KOVBA, L.M., *et al.*: *ANL-Trans-33*, p. 17 (1961).
- (31) SPITSYN, V.I., *et al.*: *ibid.*, p. 142 (1961).
- (32) WISNYI, L.G., *et al.*: *TID-7530*, (1957).
- (33) HOEKSTRA, H., SIEGEL, S.: *A/Conf.*, Vol. 7, P/737, 394 (1956).
- (34) OHWADA, K.: *Spectrochim. Acta*, **A26**, 1723 (1970).
- (35) ZACHARIASEN, W.H.: *Acta Crystallogr.*, **7**, 788 (1954).
- (36) WYCKOFF, R.W.G.: "Crystal Structures", Vol. 2, p. 320 (1964), Interscience, New York.
- (37) LAMBERTSON, W.H., *et al.*: *ANL-5312*, (1954).
- (38) IPPOLITOVA, E.A., *et al.*: *Radiokhimiya*, **1**, 660 (1959).
- (39) WESTRUM, Jr., E.F.: *COO-1149-136*, (1968).
- (40) JAKES, D., *et al.*: *Proc. Brit. Ceram. Soc.*, No. 8, 123 (1967).

- (41) KLIMA, J., *et al.*: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **28**, 1861 (1966).
- (42) ZACHARIASEN, W.H.: *Acta Crystallogr.*, **1**, 281 (1948).
- (43) WYCKOFF, R.W.G.: "Crystal Structures", Vol. 2, p.323 (1964), Interscience, New York.
- (44) KOVBA, L.M., *et al.*: *ANL-Trans-33*, p.24 (1961).
- (45) LOOPSTRA, B.O., *et al.*: *Acta Crystallogr.*, **B25**, 787 (1969).
- (46) JAKES, D., *et al.*: *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **347**, 218 (1966).
- (47) CARNALL, W.T., *et al.*: *Inorg. Chem.*, **4**, 1808 (1965).
- (48) KELLER, C.: *Nukleonik*, **4**, 271 (1962).
- (49) IPPOLITOVA, E.A., *et al.*: *ANL-Trans-33*, p.180 (1961).
- (50) CORDFUNKE, E.H.P., *et al.*: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **29**, 51 (1967).
- (51) SAMSON, S., SILLEN, L.G.: *Ark. Kemi, Min. Geol.*, **25A**, No.21 (1947).
- (52) IPPOLITOVA, E.A., *et al.*: *ANL-Trans-33*, p.186 (1961).
- (53) ALLPRESS, J.G.: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **26**, 1847 (1964).
- (54) SPITSYN, V.I., *et al.*: *ANL-Trans-33*, p.148 (1961).
- (55) NEUHAUS, A.: *Fortschr. Miner.*, **35**, 151 (1958).
- (56) CARNALL, W.T., *et al.*: *Inorg. Chem.*, **5**, 2135 (1966).
- (57) SUTTON, S.: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1**, 68 (1955).
- (58) IPPOLITOVA, E.A., *et al.*: *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, **138**, 377 (1961).
- (59) ANDERSON, J.S.: *Chimia*, **23**, 438 (1969).
- (60) EFREMOVA, K.M., *et al.*: *ANL-Trans-33*, p.59 (1961).
- (61) HOEKSTRA, H.R., KATZ, J.J.: *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**, 1683 (1952).
- (62) BEREZNIKOVA, I.A., *et al.*: *ANL-Trans-33*, p.176 (1961).
- (63) ALLPRESS, J.G.: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **27**, 1521 (1965).
- (64) POLUNINA, G.P., *et al.*: *ANL-Trans-33*, p.224 (1961).
- (65) EFREMOVA, K.M., *et al.*: *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, **124**, 1057 (1959).
- (66) ALLPRESS, J.G., *et al.*: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **30**, 1195 (1968).
- (67) IPPOLITOVA, E.A., *et al.*: *ANL-Trans-33*, p.52 (1961).
- (68) KOVBA, L.M.: *Zhur. Strukt. Khim.*, **3**, 159 (1962).
- (69) RESHETOV, K.V., KOVBA, L.M.: *ibid.*, **7**, 625 (1966).
- (70) SCHOLDER, R.: *Angew. Chem.*, **70**, 583 (1958).
- (71) OHWADA, K.: *Inorg. Chem.*, **10**, 2281 (1971).
- (72) FINDLEY, J.R., *et al.*: *AERE-C/M-265*, (1955).
- (73) EFREMOVA, K.M., *et al.*: *ANL-Trans-33*, p.44 (1961).
- (74) SAWYER, J.O.: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **25**, 899 (1963).
- (75) KELLER, C.: *KFK-225*, (1964).
- (76) RIETVELD, H.M.: *Acta Crystallogr.*, **20**, 508 (1966).
- (77) SLEIGHT, A.W., WARD, R.: *Inorg. Chem.*, **1**, 790 (1962).
- (78) SCHOLDER, R., *et al.*: *Z. Naturforsch.*, **10b**, 178 (1955).
- (79) KEMMLER, S.: *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **338**, 9 (1965).
- (80) KOVBA, L.M., *et al.*: *Zhur. Strukt. Khim.*, **1**, 390 (1960).
- (81) RÜDORFF, W., LEUTNER, H.: *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **292**, 193 (1957).
- (82) RÜDORFF, W., MENZER, W.: *ibid.*, **292**, 197 (1957).
- (83) KEMMLER-SACK, S., *et al.*: *ibid.*, **354**, 287 (1967).
- (84) KEMMLER-SACK, S.: *ibid.*, **363**, 295 (1968).
- (85) SELBIN, J., *et al.*: *Inorg. Chem.*, **11**, 510 (1972).
- (86) KEMMLER-SACK, S., *et al.*: *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **354**, 255 (1967).
- (87) BARTRAM, S.F., *et al.*: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **32**, 3701 (1970).
- (88) ALBERMAN, K.B., *et al.*: *J. Chem. Soc.*, 1352 (1951).
- (89) YOUNG, A.P., *et al.*: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **25**, 1133 (1963).
- (90) FURMAN, S.C.: *KAPL-1664*, (1957).
- (91) LANG, S.M., *et al.*: *Nat. Bur. Std. (U.S.) Circ.*, **568**, (1956).
- (92) SCHOLDER, R.: *Angew. Chem.*, **72**, 120 (1960).
- (93) FUJINO, T., NAITO, K.: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **32**, 627 (1970).
- (94) FUJINO, T.: *ibid.*, **34**, 1563 (1972).
- (95) BROCHU, R., LUCAS, J.: *Bull. Soc. Chim. France*, 4764 (1967).
- (96) YOUNG, A.P., *et al.*: *BMI-1585*, (1962).
- (97) SAWYER, J.O.: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **34**, 3268 (1972).
- (98) TAGAWA, H., *et al.*: *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **13**, 489 (1977).
- (99) TAGAWA, H., *et al.*: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **50**, 2940 (1977).
- (100) BRISI, C., *et al.*: *Rev. Int. Hautes Temp. Refract.*, **8**, 37 (1971).
- (101) VORONOV, N.M., *et al.*: 前出 (9), p.222.
- (102) ALLEN, G.C., *et al.*: *J. Chem. Soc. Dalton*, 1144 (1977).
- (103) TOUSSAINT, C.J., *et al.*: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **36**, 781 (1974).
- (104) KOVBA, L.M.: *Zh. Neorg. Khim.*, **16**, 3089 (1971).
- (105) KOVBA, L.M.: *Sov. Radiochem.*, **12**, 486 (1970).
- (106) *idem.*: *ibid.*, **14**, 746 (1972).
- (107) BATTLES, J.E., *et al.*: *J. Chem. Thermodyn.*, **4**, 425 (1972).
- (108) VAN EGMOND, A.B.: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **38**, 2105 (1976).
- (109) KOVBA, L.M., *et al.*: *Sov. Radiochem.*, **16**, 638 (1974).
- (110) ANDERSON, J.S., *et al.*: *Trans. Faraday Soc.*, **59**, 1572 (1963).
- (111) CORDFUNKE, E.H.P., *et al.*: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **37**, 1433 (1975).
- (112) KOVBA, L.M.: *Zh. Strukt. Khim.*, **13**, 458 (1972).
- (113) VAN EGMOND, A.B.: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **38**, 1845 (1976).
- (114) CORDFUNKE, E.H.P.: "Thermodynamics of Nuclear

- Materials*, Vol. II, p. 185 (1975), IAEA, Vienna.
- (115) KOVBA, L.M., et al.: *Zh. Strukt. Khim.*, 2, 585 (1961).
- (116) KOVBA, L.M.: *ibid.*, 13, 256 (1972).
- (117) BRISI, C., et al.: *Ann. Chim. (Rome)*, 59, 400 (1969).
- (118) KEMMLER-SACK, S., et al.: *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 411, 61 (1975).
- (119) KELLER, C.: "Lanthanides and Actinides", (Ed. BAGNALL, K.W.), MTP Series, Vol. 7, p. 47 (1972), Butterworths, London.
- (120) 藤 堅正, 他: 本会昭52分科会予稿集, G8, (1977).
- (121) LYON, W.G., et al.: *J. Chem. Thermodyn.*, 9, 201 (1977).
- (122) MIYAKE, C., et al.: *Chem. Phys. Lett.*, 46, 349 (1977).
- (123) KING, E.G., et al.: *Quat. Met. Progr. Rep.*, No. 51, (1971).
- (124) BRISI, C.: *Ric. Sci.*, 30, 2376 (1960).
- (125) BRAUN, R., et al.: *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 415, 133 (1975).
- (126) 藤野威男, 他: 日化第19年会予稿集 I, 2 I 310, (1966).
- (127) KEMMLER-SACK, S., et al.: *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 409, 23 (1974).
- (128) KEMMLER-SACK, S., et al.: *Z. Naturforsch.*, 26b, 1229 (1971).
- (129) CHARVILLAT, J.P., et al.: *Mater. Res. Bull.*, 5, 933 (1970).
- (130) BLASSE, G.: *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 331, 44 (1964).
- (131) PEPPER, R.T., et al.: *Appl. Mater. Res.*, 3, 203 (1964).
- (132) ADDISON, C.C., et al.: *J. Chem. Soc. (A)*, 2457 (1969).
- (133) MARCON, J.P., et al.: *Rev. Int. Hautes Temp. Refract.*, 9, 193 (1972).
- (134) O'HARE, P.A.G., et al.: *J. Chem. Thermodyn.*, 4, 401 (1972).
- (135) OSBORNE, D.W., et al.: *ibid.*, 4, 411 (1972).
- (136) FREDRICKSON, D.R., et al.: *ibid.*, 4, 419 (1972).
- (137) KELLER, C., et al.: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 27, 1225 (1965).
- (138) HAUCK, J.: *Z. Naturforsch.*, 24b, 1068 (1969).
- (139) *idem.*: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 36, 2291 (1974).
- (140) VAN EGMOND, A.B.: *ibid.*, 37, 1929 (1975).
- (141) KEMMLER-SACK, S.: *Z. Naturforsch.*, 23b, 1260 (1968).
- (142) KELLER, C.: "Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie", Uran, Teil C3-Verbindungen, (1975), Springer, Berlin.
- (143) "化学大辞典" Vol. 1, p. 798, (1960), 共立出版.
- (144) REMY, H.: "Treatise on Inorganic Chemistry", Vol. II, p. 191 (1956), Elsevier, Amsterdam.
- (145) COTTON, F.A., WILKINSON, G.: "Advanced Inorganic Chemistry", (2nd Ed.), p. 1097 (1966), Interscience, New York.
- (146) WARD, R.: "Progress in Inorganic Chemistry", (Ed. COTTON, F.A.), Vol. I, p. 465, (1959), Interscience, New York.
- (147) ROBIN, M.B., DAY, P.: "Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry", Vol. 10, p. 247 (1967), Academic Press, New York.
- (148) ZACHARIASEN, W.H.: CP-2611, (1945).
- (149) ZACHARIASEN, W.H.: *Acta Crystallogr.*, 7, 795 (1954).
- (150) CORDFUNKE, E.H.P.: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 23, 285 (1961).
- (151) JONES, L.H.: *Spectrochim. Acta*, 10, 395 (1958).
- (152) BELL, J.T.: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 31, 703 (1969).
- (153) SIEGEL, S., et al.: *Acta Crystallogr.*, B28, 117 (1972).
- (154) GREAVES, C., et al.: *Inorg. Chem.*, 12, 3003 (1973).
- (155) MCIVER, E.J.: AERE-M-1612, (1966).
- (156) KEMMLER-SACK, S.: *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 402, 255 (1973).
- (157) SUGISAKI, M., et al.: *J. Nucl. Sci. Technol.*, 10[6] 387 (1973).
- (158) FUJINO, T., et al.: *J. Solid State Chem.*, In press.
- (159) FUJINO, T., et al.: *Anal. Chim. Acta*, In press.
- (160) BLACKBURN, P.E.: "Behav. Chem. State Irradiat. Ceram. Fuels", Proc. Panel 1972, p. 393 (1973).
- (161) HAUCK, J.: *Z. Naturforsch.*, 28b, 215 (1973).

☆昭和53年度会費をお払込み願います☆

(請求書が必要な場合にはご一報願います。)

本会の会計年度は4月1日～翌年3月31日です。会費は定款で全額前納となっておりますので、未納の方は、同封の振替用紙にて53年度会費をお払込み願います。

会費は10名以上全額一括して上半期中にお払込み下されば5%割引になります。

なお、炉物理・海外原子力研究・核融合炉研究の連絡会会費(各1,000円)も一緒にご送金願います。

正会員 5,000円 学生会員 2,500円 賛助会員 1口25,000円(2口以上)

「欧文誌」誌代 会員特価 2,000円

会費未納の間は、年会・分科会の口頭発表や「会誌」投稿等は受け付けませんので、お含み願います。

会費を上半期(4～9月)半年間滞納すると10月号から「会誌」が発送保留となり(「欧文誌」代滞納も同様)、来年3月までの1年間滞納すると「除名」になりますので、ご留意願います。(除名の場合は、半年間既送分6冊の会誌代・欧文誌代をそれぞれ定価(4,800円)でお支払い頂きます。)