

5. СОЕДИНЕНИЯ НЕПТУНИЯ

В препаративной практике используется только нуклид ^{237}Np (атомная масса 237,05), производимый в промышленных масштабах ($T=2,14 \cdot 10^6$ лет, α -излучатель, удельная активность $6,9 \cdot 10^4$ Ки/г; $1,52 \cdot 10^3$ расп/(мин·мкг).

В Табл. 11 приведены данные о цвете, теплотах образования, кристаллической структуре, параметрах решётки и плотностях некоторых соединений нептуния.

Табл. 11. Малорастворимые соединения нептуния

Соединение	Цвет	Состав раствора	Равновесная концентрация, мг Np/l
Пероксид нептуния (IV)	Пурпурный	2,5 M HNO ₃ + 6,5 M H ₂ O ₂	12
		2 M HNO ₃ + 4 M H ₂ O ₂	23
		0,8 M HNO ₃ + 3 M H ₂ O ₂	100
Np(OH) ₄	Рыжевато-коричневый или коричнево-зеленый	0,8 M NaOH + 0,8 M Na ₂ SO ₄	2
		1 M NaOH + 3 M NaNO ₃	3—4
NpO ₂ OH	Бледно-зеленый или фиолетовый	1 M NH ₄ OH	180
		1 M NaOH	17
		2 M NaOH	14
(NH ₄) ₂ Np ₂ O ₇	Темно-коричневый	1 M NH ₄ OH + 0,5 M (NH ₄) ₂ SO ₄	25
		6 M NH ₄ OH + 0,5 M (NH ₄) ₂ SO ₄	270
NpF ₃	Пурпурный	—	—
NpF ₄	Зеленый	—	—
NH ₄ NpF ₅	Светло-зеленый	1 M HF + 0,01 M NH ₄ F	13
KNp ₂ F ₉	Зеленый	4 M HF + 1 M KF	11
		2 M HF + 0,05 M KF + 0,5 M H ₂ SO ₄	1,7
Np(C ₂ O ₄) ₃	Зеленый	0,1 M H ₂ C ₂ O ₄ + 1 M H ₂ SO ₄	5000
		0,1 M H ₂ C ₂ O ₄ + 0,8 M HNO ₃	200
		0,1 M H ₂ C ₂ O ₄ + 2,9 M HNO ₃	6
		7 · 10 ⁻⁵ M H ₂ C ₂ O ₄ + 0,4 M HCl	10
		0,12 M H ₂ C ₂ O ₄ + 4 M HClO ₄	1,6 ± 0,3
NaNpO ₂ (CH ₃ COO) ₃	Розовый	1 M NaC ₂ H ₃ O ₂ + 1 M HC ₂ H ₃ O ₂ + 0,5 M Na ₂ SO ₄ + 0,07 M NaNO ₃	100
Np(C ₆ H ₅ AsO ₃) ₂	Зеленоватый	0,1 M C ₆ H ₅ AsO ₃ H ₂ + 0,5 M HNO ₃	5
NpO ₂ C ₆ H ₅ AsO ₃	»	0,04 M C ₆ H ₅ AsO ₃ H ₂ + 0,05 M HNO ₃	140
K ₅ NpO ₂ (CO ₃) ₃	—	H ₂ O	10
		0,2 M K ₂ CO ₃	23
		50%-ный р-р K ₂ CO ₃	38
Cs ₅ NpO ₂ (CO ₃) ₃	—	H ₂ O	23
		0,2 M Cs ₂ CO ₃	88
Np(HPO ₄) ₂	Бледно-зеленый	1 M H ₃ PO ₄ + 1 M HNO ₃	56
[(CH ₃) ₂ (C ₆ H ₅ CH ₂) ₂ N] ₂ · Np(NO ₃) ₆	—	6—8 M HNO ₃	100
[(C ₂ H ₅) ₄ N] ₂ Np(NO ₃) ₆	—	8 M HNO ₃ + 0,4 M (C ₂ H ₅) ₄ N · NO ₃	5
[(C ₂ H ₅) ₄ N] ₂ Np(NO ₃) ₆	—	0,5 M HNO ₃ + ≥ 5 M Ca · (NO ₃) ₂ + 0,4 M (C ₂ H ₅) ₄ N · NO ₃	0,03
8-Оксихнолинат нептуния (IV)	—	pH 4—5	—
KNp(SO ₄) ₂	—	Насыщенный р-р K ₂ SO ₄	—
K ₂ Np(SO ₄) ₃	—	Насыщенный р-р K ₂ SO ₄	—

Табл. 12. Растворимые соединения нептуния.

Соединение	Цвет в твердом состоянии	Состав водного раствора	Равновесная концентрация, г Np/l
Хлорид нептуния (III)	Белый	1 M HCl	>2
Хлорид нептуния (IV)	Красно-коричневый	2 M HCl	>96
Хлорид нептуноила		1 M HCl	>70
Хлорид нептунилы		2 M HCl	>5
Нитрат нептуния (IV)	Серый	5 M HNO ₃	>300
Нитрат нептуноила	Зеленый	5 M HNO ₃	>50
Нитрат нептунилы	—	—	—
Сульфат нептуния (IV)	Вледно-зеленый	1 M H ₂ SO ₄ 18 M H ₂ SO ₄	16 3
Сульфат нептуноила	—	1 M H ₂ SO ₄	>2
Сульфат нептунилы	—	1 M H ₂ SO ₄	>50
Перхлорат нептуния (IV)	—	1 M HClO ₄	>1
Перхлорат нептуноила	—	1 M HClO ₄	>2
Перхлорат нептунилы	—	1 M HClO ₄	>2
Иодат нептуния (IV) *	Рыжевато-коричневый	1 M HCl + 0,1 M HJO 1 M HCl + 1 M KJO ₃	0,8 0,08
Фторид нептуноила	—	—	—
Фторид нептунилы	Розовый	—	>0,1
Трикарбонатнептунилат калия K ₄ NpO ₂ (CO ₃) ₃	—	H ₂ O 0,2 M K ₂ CO ₃ 1 M K ₂ CO ₃ 50%-ный р-р K ₂ CO ₃	25 6 2 0,02
Бромид нептуния (III)	Зеленый	—	—
Бромид нептуния (IV)	Красно-коричневый	—	—
Оксалат нептуноила	—	—	>1
Оксалат нептунилы	—	—	>1
Ацетат нептуния (IV)	—	—	>0,1
Ацетат нептуноила	—	—	>0,1
Фениларсонат нептуноила	—	—	1

Табл. 13. Методы получения и растворимость некоторых соединений нептуния

Ион нептуния	Соединение	Цвет	Метод получения	Растворимость нептуния в литре раствора
Np ⁴⁺	(NH ₄)NpF ₅ . . .	Светло-зеленый.	NH ₄ ⁺ + F ⁻	13 мг [0.01 м. (NH ₄) ₂ F—1 м. HF]
	KNp ₂ F ₉	Зеленый.	K ⁺ + F ⁻	11 мг [1 м. KF—4 м. HF]
	Np(JO ₃) ₄	Красно-коричневый.	JO ₃ ⁻	0.8 г (1 м. HCl—0.1 м. HJO ₃)
	NpO ₄ · 2H ₂ O . .	Бесцветный.	H ₂ O ₂ + H ⁺	100 мг (0.8 м. HNO ₃ —3.1 м. H ₂ O ₂)
	Np(OH) ₄	От коричневого до зеленого.	OH ⁻	2.9 мг [0.5 м. (NH ₄) ₂ SO ₄ —NH ₄ OH]
	Np(SO ₄) ₂	Светло-зеленый.	Выпаривание	16 г (1.0 м. H ₂ SO ₄), 3 г (18 м. H ₂ SO ₄)
	Np(HPO ₄) ₂	Бледно-зеленый.	H ₃ PO ₄	56 мг (1м. HCl—0.5 м. H ₃ PO ₄)
NpO ₂ ⁺	Np(C ₂ O ₄) ₂ · 6H ₂ O	Зеленый.	C ₂ O ₄ ²⁻	200 мг (0.8 м. HNO ₃ —0.1 м. H ₂ C ₂ O ₄)
	NpO ₂ (OH)	От бледно-зеленого до лилового.	OH ⁻	0.02 г (1 м. NaOH)
NpO ₂ ²⁺	(NH ₄) ₂ Np ₂ O ₇ × × H ₂ O	Темно-коричневый.	NH ₄ ⁺ + OH ⁻	270 мг [0.5 м. (NH ₄) ₂ SO ₄ —6 м. NH ₄ OH]
	NaNpO ₂ (C ₂ H ₃ O ₂) ₃	Розовый.	Na ⁺ + C ₂ H ₃ O ₂ ⁻	100 мг (0.5 м. H ₂ SO ₄ —0.07 м. NaNO ₃ —2 м. NaC ₂ H ₃ O ₂)

Табл. 14. Параметры элементарной ячейки бинарных соединений нептуния кубической сингонии.

Соединение	Структурный тип или пространственная группа	$a, \text{Å}$
NpO_2	$Fm\bar{3}m$	5,425
NpH_2	$Fm\bar{3}m$	5,343
NpN	$Fm\bar{3}m$	4,899
$\text{NpC}_{0,94}$	$Fm\bar{3}m$	5,003
Np_2C_3	$I43d$	8,102
NpAl_2	$Fd\bar{3}m$	7,785
NpAl_3	$R\bar{3}m$	4,262
NpBe_{13}	$Fm\bar{3}c$	10,266
NpB_6	$R\bar{3}m$	4,113
NpCd_6	$CeCd_6$	15,614
NpCd_{11}	$BaHg_{11}$	9,288
NpPd_3	$R\bar{3}m$	4,069

Табл. 15. Кристаллическая структура и другие свойства некоторых соединений нептуния.

Соединение	Цвет	Теплота образования, ккал · моль ⁻¹	Кристаллическая структура					Плотность, г/см ³
			сингония	тип структуры	параметры решетки			
					a	b	c	
$\text{NpH}_{3,6-3,8}$	Черный.	—	—	—	—	—	—	—
NpF_3 . . .	Пурпурный.	—360	Гексагональная.	—	4.108	—	7.273	9.12
NpF_4 . . .	Зеленый.	—428	Моноклинная.	—	12.67	10.62	8.31	6.8
NpF_6 . . .	Коричневый.	—463 (газ.)	Ромбическая.	$Pnma$	9.91	8.97	5.21	5.00
NpO_2F_2 . . .	Розовый.	—	Гексагональная.	—	4.170	—	15.77	6.40
KNp_2F_9 . . .	Зеленый.	—	Ромбическая.	$Pnma$	8.63	7.01	11.43	6.54
NpCl_3 . . .	Белый.	—216	Гексагональная.	$C6_3/m$	7.405	—	4.273	5.58
NpCl_4 . . .	Красно-коричневый.	—273	Тетрагональная.	$I4/amd$	8.25	—	7.46	4.92
$\alpha\text{-NpBr}_3$. . .	Зеленый.	—174	Гексагональная.	$C6_3/m$	7.917	—	4.382	6.62
$\beta\text{-NpBr}_3$. . .	»	—120	Ромбическая.	$Ccmm$	12.65	4.11	9.15	6.62
NpJ_3 . . .	Коричневый.	—	»	$Ccmm$	14.00	4.29	9.93	6.82
NpO . . .	—	—	Кубическая гранецентрированная.	—	5.00	—	—	13.35
NpO_2 . . .	Яблочно-зеленый.	—	Кубическая	Флюорит	5.425	—	—	11.11
Np_3O_8 . . .	Коричневый.	—	»	NaCl	5.004	—	—	—
Np_2S_3 . . .	Черный.	—	Ромбическая.	—	10.3	10.6	3.85	8.9
NpOS . . .	»	—	Тетрагональная.	$P4/nmm$	3.817	—	6.641	9.71
NpN . . .	»	—	Кубическая.	—	4.887	—	—	14.19
NpC_2 . . .	Металлический.	—	—	—	—	—	—	—
NpSi_2 . . .	Металлический.	—	Тетрагональная.	$I4/amd$	3.96	—	13.67	9.03
$\text{NaNpO}_2 \times \times (\text{CH}_3\text{COO})_3$	Розовый.	—	Кубическая.	$P2, 3$	10.659	—	—	2.556

5.1 Гидриды и галогениды нептуния

5.1.1 Гидриды

При нагревании нептуния в атмосфере водорода образуются гидриды переменного состава NpH_{2+x} ($x = 0-0,7$), гранецентрированная кубическая структура типа CaF_2 , а также NpH_3 (гексагональная структура, изоструктурна PuH_3) черные кристаллы с металлическим блеском, пироморфны, чувствительны по отношению к воздуху, работать с ними нужно в сухой камере с инертным газом. Отметим, что металлический нептуний при комнатной температуре не взаимодействует с водородом, но при 50° энергично поглощает водород с образованием гидрида нептуния, отвечающего формуле $\text{NpH}_{3,7}$.

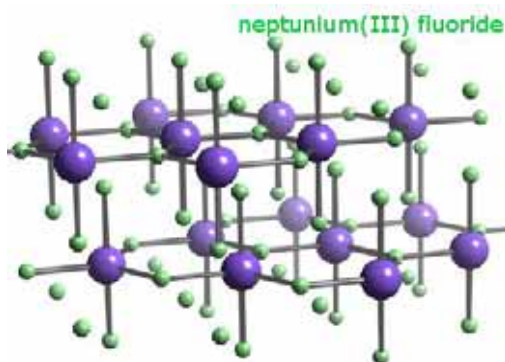


Рис. 6. Кристаллическая структура гидрида нептуния.

5.1.2 Фториды нептуния

Трифторид NpF_3 и трихлорид NpCl_3 синтезируют взаимодействием NpO_2 соответственно с эквимольной смесью H_2 с HF (при 500°) и H_2 с CCl_4 (при 350°); трибромид NpBr_3 и трийодид NpJ_3 -р-цией NpO_2 с избытком смеси Al соответственно с AlBr_3 при 350-400° или AlJ_3 при 500°. Нагреванием NpO_2 в токе HF при 500°, CCl_4 при 450-530°С или взаимодействием NpO_2 с AlBr_3 при 350° получают соответствующие тетрагалогениды NpX_4 ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$).
трифторида нептуния (9 coordinate: tricapped trigonal prismatic).

Табл. 16. Некоторые галогениды нептуния.

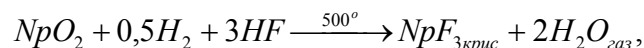
Соединение	Окраска	Симметрия решетки	Параметры решетки, Å или град.			
			a	b	c	β
NpF ₃	Пурпур.	Тригон.	7,129		7,288	
NpF ₄	Зел.	Моноклин.	12,68	10,66	8,34	126,3
NpF ₅	Голуб.-бел.	Тетрагон.	6,53		4,45	
NpF ₆	Оранжев.	Ромбич.	9,909	8,997	5,202	
NpOF ₃	Зел.	Ромбоэдрич.	4,185		15,799	
NpO ₂ F ₂	Роз.	Ромбоэдрич.	4,185		15,790	
NpOF ₄	Коричн.	Гексагон.	13,17		5,70	
NpCl ₃	Зел.	Гексагон.	7,413		4,282	
NpCl ₄	Красно-оранж.	Тетрагон.	8,266		7,475	
NpOCl ₂	Оранжев.	Ромбич.	15,209	17,670	3,948	
NpBr ₃	Зел.	Гексагон.	7,919		4,392	
NpBr ₃	Зел.	Ромбич.	4,109	12,618	9,153	
NpBr ₄	Темно-красн.	Моноклин.	10,89	8,74	7,05	94,19
NpI ₃	Коричн.	Ромбич.	4,30	14,03	9,95	
NpOI	?	Тетрагон.	4,051		9,193	

Табл. 17. Кристаллографические характеристики комплексных фторидов нептуния.

Соединение	Симметрия решетки	Параметры решетки, Å		
		a	b	c
LiNpF ₅	Тетрагон.	14,80		6,516
Na ₂ NpF ₆	Гексагон.	6,074		7,167
α-K ₂ NpF ₆	Кубич.	5,905		
Rb ₂ NpF ₆	Ромбич.	6,986	12,068	7,628
CaNpF ₆	Гексагон.	6,918		7,100
SrNpF ₆	Гексагон.	7,093		7,242
BaNpF ₆	Гексагон.	7,374		7,450
PbNpF ₆	Гексагон.	7,212		7,360

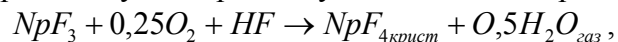
^a Все соединения окрашены в зеленый цвет.

Фиолетовый трифторид нептуния, NpF₃, получается при действии смеси водорода (0,5 атм) и фтористого водорода (0,5 атм) на высушенную при 70° гидроокись нептуния:



Реакция происходит при температуре 500° в течение 1,5 час. Точка кипения 2223°. Трифторид нептуния – вещество красно-фиолетового цвета, кристаллическая структура гексагональная изоморфна LaF₃, UF₃ и AmF₃, в воде практически не растворим, T_{пл}=1425°, ΔP₂₉₈=-1507,0 кДж/моль.

Светло-зелёный тетрафторид нептуния NpF₄ получается согласно реакции



которая протекает при 500° в течение 1 часа.

Табл. 18. Некоторые комплексные фториды нептуния (V) и (VI)

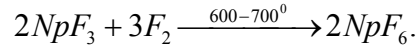
Соединение	Окраска	Симметрия решетки	Параметры решетки, Å или град.			
			a	b	c	γ гол
CsNpF ₆	Роз.-фиол.	Гексагон.	8,017		8,386	
Rb ₂ NpF ₇	Зел.	Моноклин.	6,26	13,42	8,90	β = 90,0
Na ₃ NpF ₈	Сирен.	Тетрагон.	5,443		10,837	
KNpO ₂ F ₂		Ромбоэдрич.	6,80			α = 36,32
RbNpO ₂ F ₂	Серо-зел.	Ромбоэдрич.	6,814			α = 36,18
K ₃ NpO ₂ F ₅	Зел.	Тетрагон.	9,12		18,12	

Тетрафторид нептуния может быть получен также при взаимодействии диоксида нептуния и фтористого водорода при температуре 600° в течение 10 час. Продукт получается в виде лёгкого зелёного порошка. Вместо диоксида можно использовать оксид, карбонат, оксалат, нитрат нептуния и нитрат нептунилы. Тетрафторид нептуния – светло-зелёные кристаллы, не растворяется в воде, в азотной кислоте при

70°, и органических растворителях кристаллическая структура моноклинная, изоморфен с UF₄, ThF₄, PuF₄, ZrF₄, CeF₄. T_{возр}=613-816°. Тетрафторид нептуния восстанавливается при 500° до трифторида нептуния водородом с добавкой фтористого водорода, с F₂ выше 250° образует NpF₆ (в парообразном состоянии бесцветный).

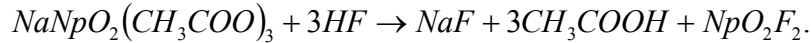
Двойной фторид KNp₂F₉ получается при взаимодействии раствора четырёхвалентного нептуния в 1М растворе HCl, насыщенном сернистым газом, с плавиковой кислотой (4М) в присутствии фторида калия (1М). KNp₂F₉ изоморфен с KUF₉ и с NH₄Np₂F₉. При добавлении плавиковой кислоты к нептуну IV в 0,01М растворе фторида аммония получается NH₄NpF₅. Из кислых растворов эквивалентных количеств La³⁺ и Np⁴⁺ при прибавлении плавиковой кислоты образуется осадок двойного фторида лантана и нептуния La₂NpF₁₀·xH₂O.

Оранжевый гексафторид нептуния NpF₆ образуется по реакции



С NpF₆ можно работать в абсолютно сухих стеклянных или кварцевых сосудах. Это блестящее, оранжевое кристаллическое вещество; сублимируется с образованием бесцветного пара. Крайне чувствительно к влаге и свету. В стеклянных и кварцевых сосудах может разлагаться даже под действием искусственного освещения. Тройная точка 55,1°, T_{пл}=54,7°, T_{кип}=55,18° (в точке кипения разлагается), ΔH₂₉₃⁰=-1937,2 кДж/моль, давление пара 27 кПа (273К), 167 кПа (298К). Кристаллическая структура ромбическая. По своей летучести NpF₆ занимает промежуточное положение между UF₆ и PuF₆. Твёрдый NpF₆ устойчив при комнатной температуре, бурно реагирует с водой.

При действии безводного фтористого водорода на натрийнептунилтриацетат при 325° образуется фторид нептунилы NpO₂F₂:



neptunium(IV) chloride

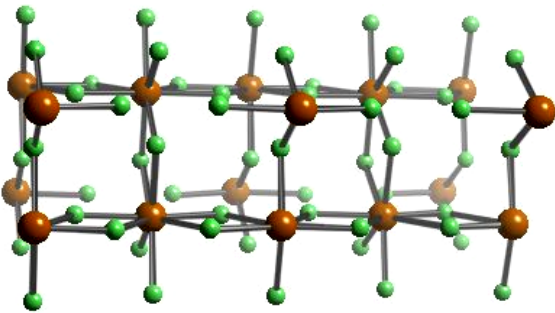
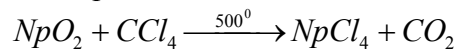


Рис. 7. Кристаллическая структура тетрахлорида нептуния (8 coordinate: dodecahedral).

5.1.3 Хлориды нептуния

Трихлорид нептуния получают восстановлением тетрахлорида нептуния водородом (450°) или аммиаком (350-400°). Температура плавления 800°, температура кипения 1527°; NpCl₃ сублимируется при температуре 750°. При нагреве до 450° во влажном воздухе происходит гидролиз NpCl₃ с образованием оксихлорида нептуния NpOCl тетрагональной формы. Гидролиз может протекать при 450-800° до NpO₂.

Тетрахлорид нептуния получается по реакции

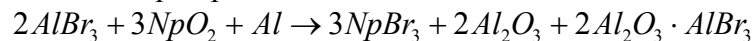


Его можно получить также при взаимодействии оксалата нептуния с парами четырёххлористого углерода. Тетрахлорид нептуния возгоняется при 500°, температура плавления 538°. NpCl₄ изоморфен с ThCl₄ и UCl₄, однако более летуч, чем UCl₄. Из водных солянокислых растворов при давлении 10⁻³ рт. ст. выделяются твёрдые, жёлтого цвета кристаллы, которые весьма гигроскопичны, состава NpCl₄·xH₂O.

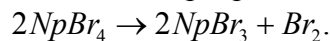
Оксихлорид нептуния (IV) образуется при нагревании тетрахлорида до 450° в вакууме в запаянном капилляре. Кристаллики NpOCl₂ в виде жёлтых игл возгоняются при 550°.

5.1.4 Бромиды и йодиды нептуния

Трибромид нептуния получен нагреванием диоксида нептуния с избытком алюминия и трибромида алюминия в микробомбе типа капилляра при 350-400° в течение 12 час:



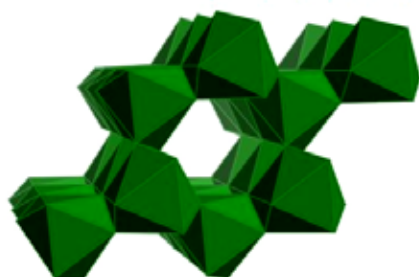
При дальнейшем нагреве до 800° наблюдалась возгонка трёхбромистого нептуния. Трибромид нептуния может быть получен и при термическом разложении тетрабромида нептуния:



Эта реакция протекает при температуре ниже 500°. Температура кипения NpBr₃ 1800°.

Трёхйодистый нептуний образуется по реакции, аналогичной реакции образования трибромида нептуния. NpI₃ изоморфен с UI₃ и PuI₃, возгоняется в высоком вакууме при 800°. Стабилен до 2200°. Температура плавления 970°.

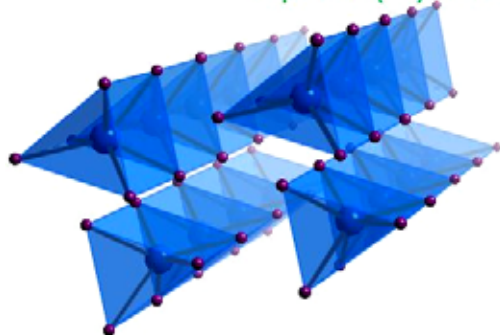
neptunium(III) bromide

**Рис. 8.** Трибромид нептуния (9 coordinate: tricapped trigonal prismatic).

Четырехбромистый нептуний получается при нагреве диоксида нептуния с избытком трибромид алюминия при 350° в течение 12 час, сублимируется при 500° при более высокой температуре (800°) происходит термическая диссоциация с отщеплением брома. Температура плавления NpBr_4 470°.

Прочность соединений нептуния в состоянии высших валентностей с галогенами по мере перехода от фтора к йоду убывает. Поэтому если нептуний (III) даёт безводные соединения со всеми четырьмя галогенами (F, Cl, Br, J), то нептуний (IV) уже не даёт соли NpJ_4 , а нептуний (VI) даёт только NpF_6 – соединение с точкой плавления 53°, весьма летучее и по свойствам похожее на гексафторид урана.

neptunium(III) iodide

**Рис. 9.** Кристаллическая структура трийодида нептуния (8 coordinate: bicapped trigonal prismatic).

Тетрайодат нептуния $\text{Np}(\text{JO}_3)_4$ получается при осаждении из 1M раствора HCl 0,1M раствором HJO_3 .

5.1.5 Оксогалогениды нептуния, фтор- и хлорнептунаты

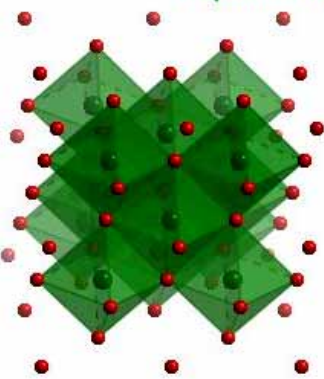
Синтезированы оксогалогениды нептуния: оксодихлорид NpOCl_2 -желто-оранжевые кристаллы с орторомбической решеткой ($a=1,5209$ нм, $b=1,7670$ нм, $c=0,3948$ нм); оксидбромид NpOBr_2 получают при взаимодействии Sb_2O_3 с NpBr_4 при 150°; диоксофторид NpO_2F -кристаллы с тетрагональной решеткой ($a=0,8341$ нм, $c=0,7193$ нм); оксотрифторид NpOF_3 -кристаллы с ромбоэдрической решеткой ($a=0,4185$ нм, $c=1,5799$ нм), образуется при взаимодействии Np_2O_5 с безводным HF при 50-60°; диоксидфторид NpO_2F_2 -кристаллы с гексагональной решеткой ($a=0,4185$ нм, $c=1,5790$ нм), получают взаимодействием $\text{NpO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ с жидким BrF_3 при комнатной температуре, с HF при 300° или F_2 при 230°.

Известны фторнептунаты: $\text{Li}[\text{NpF}_5]$, $\text{M}_2[\text{NpF}_6]$, где $\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$; $\text{M}[\text{NpF}_6]$, где $\text{M} = \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Pb}(\text{II})$; $\text{M}_7[\text{Np}_6\text{F}_{31}]$, где $\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$; $\text{Na}_3[\text{NpF}_8]$ - сиреневые кристаллы с тетрагональной решеткой ($a = 0,5410$ нм, $c = 1,089$ нм); $\text{Pb}[\text{NpF}_7]$ -розово-фиолетовые кристаллы с моноклинной решеткой ($a = 0,626$ нм, $b = 1,342$ нм, $c = 0,890$ нм); $\text{Cs}[\text{NpF}_6]$ -розово-фиолетовые кристаллы с ромбоэдрич. решеткой ($a = 0,8017$ нм, $c = 0,8386$ нм); $\text{Rb}[\text{NpO}_2\text{F}_2]$ и $\text{Cs}[\text{NpO}_2\text{F}_3]$ кристаллизуются при испарении концентрированного раствора HF, содержащего эквимольные количества CsF и $\text{NpO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Известны хлорнептунаты(IV) $\text{M}_2[\text{NpCl}_6]$, где $\text{M} = \text{Cs}, (\text{CH}_3)_4\text{N}^+, (\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+$, оксихлоро-нептунаты(V, VI).

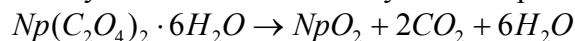
5.2 Оксиды нептуния

Диоксид NpO_2 получают прокаливанием на воздухе гидроксида, нитрата, оксалата, ацетат, пероксида в любой степени окисления при 600-800°, окислением нептуния на воздухе при 800-1000° (за исключением фосфатов и соединений с труднолетучим анионом) или восстановлением высших оксидов нептуния оксидом углерода. Он осаждается из раствора нептуния (V) в расплаве нитратов лития и калия при 380°.

neptunium(II) oxide

**Рис. 10.** Кристаллическая структура оксида нептуния, NpO .

Обычно диоксид NpO_2 получают прокаливанием гидроксида пятивалентного нептуния при 700-800°. Он получается также путём термического разложения гидроксида или нитрата четырёх- и пятивалентного нептуния. Обычно его получают по реакции:

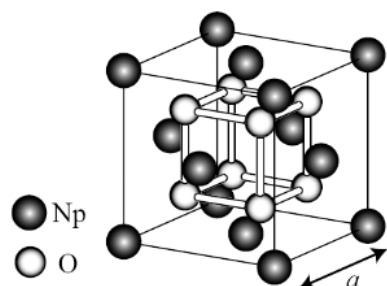


По этому способу получается тёмный оливково-зелёный кристаллический тяжёлый порошок.

Табл. 19. Простые оксиды и гидроксиды нептуния.

Соединение	Симметрия решетки	Параметры решетки, Å или град.			
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	β
NpO ₂	Кубич.	5,425			
Np ₂ O ₅	Моноклин.	4,183	6,584	4,086	90,32
NpO ₃ ·H ₂ O	Ромбич.	5,607	6,270	9,956	
NpO ₃ ·2H ₂ O	—				

Монокристаллы чёрного цвета, блестящие или негигроскопический порошок жёлтоватого или коричневого цвета. Кристаллизуется в кубической гранцентрированной решётке типа флюорита. Плотность 11,1 г/см³. NpO₂ изоструктурен с диоксидами других актинидов и при низких температурах сохраняет ГЦК решётку. В отличие от оксида урана оксид нептуния при нагревании до 400° и под давлением 28 атм не реагирует с кислородом; в этих условиях UO₂ переходит в U₃O₈ и затем в UO₃. Практически не растворим в воде, трудно растворим как в разбавленной, так и концентрированной азотной кислоте, медленно растворяется в горячей концентрированной серной кислоте и легче в 3-10М H₂SO₄, содержащей 0,1М KBrO₄. Может быть растворён в концентрированных кислотах при нагревании до 100°. Молярная энтропия при 25° равна 19,19 кал/град и энтальпия 2770 кал.

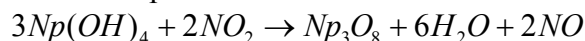
**Рис. 11.** Кристаллическая структура диоксида нептуния.

Замечание. Диоксид нептуния NpO₂ при относительно простой кристаллической решетке обладает чрезвычайно необычными электронными и магнитными свойствами. Связано это со сложной электронной оболочкой нептуния, который, как, впрочем, любой актинид, - элемент с *f*-электронами на внешней оболочке. Из-за этого в его соединениях возможны самые необычные коллективные явления. В частности, в диоксиде нептуния имеет место совершенно экзотический, никогда не встречавшийся ранее тип магнетизма. Магнетизма в NpO₂ вызван не дипольным, не квадрупольным и даже не октупольным магнитным взаимодействием, а взаимодействием через *мультиполь пятого порядка* (его называют *триаконтадиполь*). Т.е. магнетизм диоксида нептуния – коллективное явление, вызванное мультиполем необычайно высокого порядка.

**Рис. 12.** Диоксид нептуния.

Диоксид устойчив на воздухе при 1000°, а в атмосфере водорода – при 600°. Оксиды нептуния в твердом состоянии реагируют с оксидами щелочных и щелочно-земельных металлов, образуя нептуваты (IV, V, VI, VII), напр. Na₂NpO₄, Li₅NpO₆.

Закись-окись нептуния Np₃O₈ получается при окислении четырёх-, пяти- и шестивалентных гидроксидов нептуния диоксидом азота при 300-450°. Например, нагреванием гидроксида NpO₂OH·H₂O в токе O₂ при 300-450° или по реакции:



Оптимальные результаты получаются при окислении гидроксида пятивалентного нептуния диоксидом азота при 300° в течение 2 час. Изоморфна U₃O₈, легко растворима в азотной кислоте. При 600° происходит разложение Np₃O₈ до NpO₂·Np₃O₈. В то время, как при хлорировании U₃O₈ с помощью четырёххлористого углерода образуется смесь продуктов, состоящих из UCl₄, UCl₅ и UCl₆, при тех же условиях Np₃O₈ даёт только NpCl₄. Np₃O₈ – мелкокристаллическое вещество шоколадно-коричневого цвета с ромбической кристаллической структурой.

Оксид нептуния (VI) существует только в гидратированной форме, NpO₃·nH₂O, при дегидратации разлагается. В ходе его синтеза раствор нитрата Np(V) вместе с эвтектической смесью LiNO₃-KNO₃ (25:75 масс.%) упаривают досуха, осадок сплавляют в кварцевом стакане. Доводят температуру до 150о и пропускают через расплав поток озона. После охлаждения плав обрабатывают водой. Раствор зелёного цвета сливают. Коричневый осадок NpO₃·nH₂O сушат в сушильном шкафу при 90 – 105°. Оксид легко растворяется в минеральных кислотах и может быть использован для получения солей нептуния (VI).

Табл. 20. Сложные оксиды нептуния.

Соединение	Симметрия решетки	Пространственная группа	Z	Параметры решетки, Å или град.			Угол
				a	b	c	
<i>Np(vii)</i>							
Li ₅ NpO ₆	Гексагон.	R $\bar{3}$ (?)	3	5,21		14,61	
Ba ₂ LiNpO ₆	ГЦК	Fm $\bar{3}m$	4	8,367			
<i>Np(vi)</i>							
Cs ₂ Np ₃ O ₁₀	Ромбич.			15,77	7,600	14,34	
Cs ₄ Np ₅ O ₁₇	Ромбич.	Pbcp		18,64	7,023	14,86	
Na ₂ Np ₂ O ₇	Ромбич. (?)		3	3,91	7,27	17,11	
Rb ₂ Np ₂ O ₇	Гексагон. (?)	R $\bar{3}m$ (?)	1.5 (?)	3,990		20,76	
Cs ₂ Np ₂ O ₇	Моноклин.	C2/m	2	14,30	4,330	7,400	$\beta = 113,78$
Li ₂ NpO ₄	Ромбич.	Pnma	4	10,48	6,018	5,121	
α -Na ₂ NpO ₄	Ромбич.	Cmmm	2	9,685	5,705	3,455	
β -Na ₂ NpO ₄	Ромбич.	Fmmm	4	5,936	5,785	11,652	
K ₂ NpO ₄	Тетрагон.	I4/mmm	2	4,299		13,15	
Rb ₂ NpO ₄	Тетрагон.	I4/mmm	2	4,325		13,85	
Cs ₂ NpO ₄	Тетрагон.	I4/mmm	2	4,367		14,78	
Li ₄ NpO ₅	Тетрагон.	I4/m	2	6,698		4,432	
α -Na ₄ NpO ₅	ГЦК	Fm $\bar{3}m$ (?)	1	4,739			
β -Na ₄ NpO ₅	Тетрагон.	I4/m	2	7,515		4,597	
Li ₆ NpO ₆	Гексагон.	R $\bar{3}$ (?)	3	5,217		14,70	
Na ₆ NpO ₆	Гексагон.	R $\bar{3}$ (?)	3	5,78		16,0	
CaNpO ₄	Ромбоздрич.	R $\bar{3}m$	1	6,245			$\alpha = 35,68$
SrNpO ₄	Ромбоздрич.	R $\bar{3}m$	1	6,522			$\alpha = 35,66$
BaNpO ₄	Ромбич.	Pbcp	4	5,730	8,089	8,167	
Ba ₃ NpO ₆	Псевдо-ГЦК		4	8,860			
Ba ₂ MgNpO ₆	ГЦК	Fm $\bar{3}m$	4	8,350			
Ba ₂ SrNpO ₆	ГЦК		4	8,799			
BaSr ₂ NpO ₆	Кубич.		4	8,735			
<i>Np(v)</i>							
Li ₃ NpO ₄	Тетрагон.		2	4,485		8,390	
Na ₃ NpO ₄	?						
Li ₇ NpO ₆	Ромбоздрич.		3	6,16			$\alpha = 53,40$
<i>Np(IV)</i>							
BaNpO ₃	Кубич. (?)	Pm $\bar{3}m$ (?)	1	4,384			

5.3 Перекиси нептуния, гидроксиды и нептуваты

Перекись нептуния осаждается из разбавленных кислых растворов четырёхвалентного нептуния перекисью водорода в виде хлопьевидной массы состава NpO₄·2H₂O. Достаточно полное осаждение происходит в случае действия на водный раствор четырёхвалентного нептуния газообразного аммиака или едкого натра.

Если с помощью нитрата натрия (0,5M) восстановить шестивалентный нептуний в азотнокислом растворе (0,5M) до пятивалентного состояния и полученный раствор насытить аммиаком, то выпадает осадок состава NpO₂OH·xH₂O. После растворения осадка в 1M HNO₃ и вторичного переосаждения аммиака выпадает бледно-зелёный осадок, который после растворения в 2M HNO₃ даёт раствор пятивалентного нептуния голубовато-зелёного цвета. Из полученного раствора можно с помощью аммиака или едкого натра получить осадки различного вида. Кристаллические осадки получаются зелёного цвета, хлопьевидные – голубовато-серого.

Существует моногидрат динептувата аммония коричневого цвета (NH₄)₂Np₂O₇·H₂O, получаемый при действии аммиака на раствор шестивалентного нептуния в 1M растворе HClO₄. При осаждении едким натром получается коричневый Na₂Np₂O₇·H₂O.

5.4 Соединения нептуния с серой

Сесквисульфид нептуния Np₂S₃ получается при взаимодействии двуокиси плутония с газообразной смесью сероводорода и сероуглерода при температуре 1000° в течение 2 час. В начале реакции образуется окисульфид нептуния NpOS, который при продолжительном взаимодействии с H₂S в течение 12 час восстанавливается до чёрного NpS₃ (плотность 8,9 г/см³).

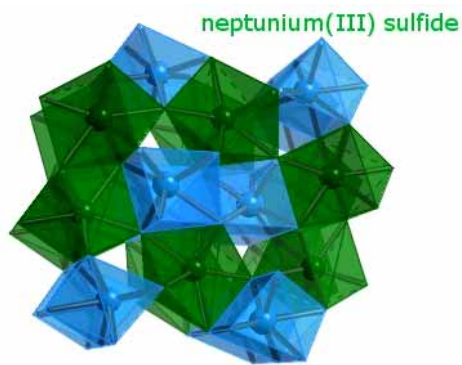


Рис. 13. Кристаллическая структура динептуниумтрисульфида, Np_2S_3 .

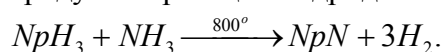
Оксисульфид нептуния имеет форму $NpOS$ аналогично оксисульфиду урана UOS в отличие от этого оксисульфид плутония имеет формулу Pu_2O_2S . При осаждении четырёхвалентного нептуния из горячей серной кислоты получают кристаллический ярко-зелёный осадок гидрата сульфата нептуния $Np(SO_4)_2 \cdot H_2O$. Описан гидрат сульфата нептунила(V) $(NpO_2)_2SO_4 \cdot xH_2O$. Гидрат сульфата нептунила(VI) $(NpO_2S)_4 \cdot H_2O$ известен только в растворе, который окрашен в жёлто-зелёный цвет. Эти растворы могут быть получены как при взаимодействии динептуната с серной кислотой, так и путём окисления

$(NpO_2)_2SO_4$ броматом.

Четырёх- и шестивалентный нептуний образуют с сульфатными ионами прочные комплексы, причём тенденция к образованию этих комплексов сильно возрастает в последовательности: $ClO_4^- < Cl^- < NO_3^- < SO_4^{2-}$.

5.5 Соединения с азотом и фосфором

Нитрид нептуния NpN является продуктом реакции гидроксида нептуния с аммиаком при 800° :



Нитрид нептуния – чёрный порошок, нерастворимый в воде, но растворимый в соляной и азотной кислоте. Np изоморфен с UN и PuN . Кристаллическая структура типа $NaCl$. При сильном нагревании разлагается.

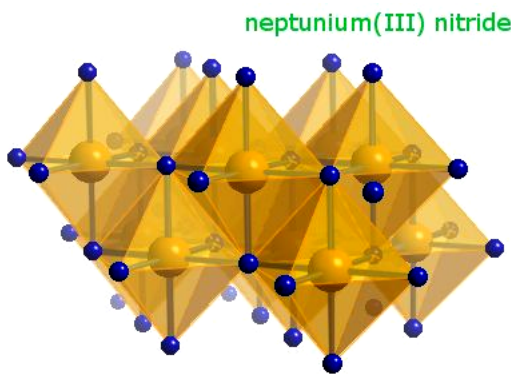


Рис. 14. Кристаллическая структура нитрида нептуния.

Твёрдые нитраты нептуния не выделены и известны лишь в виде водных растворов. Нитрат трёхвалентного нептуния не удаётся получить ввиду окислительного действия нитратного иона на Np^{3+} . Жёлто-зелёные растворы нитрата нептуния(IV) $Np(NO_3)_4$ могут быть получены из соответствующей гидроокиси при взаимодействии с азотной кислотой: на холоду эти растворы переходят в зелёно-синие растворы нитрата нептунила(V) $NpO_2(NO_3)_2 \cdot xH_2O$.

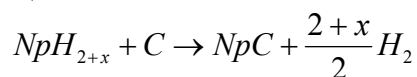
Растворы нитрата нептунила(V) могут быть получены: нагреванием раствора нитрата нептуния(IV) в азотной кислоте при 90° в течение нескольких минут, растворением NpO_2OH в азотной кислоте, восстановлением растворов соединений нептуния(VI) в разбавленной азотной кислоте сернистым ангидридом, перекисью водорода, нитритом натрия, 0,2M раствором сернокислого гидроксилamina в 0,5M растворе азотной кислоты.

Зелёные растворы нитрата нептунила(VI) $NpO_2(NO_3)_2 \cdot xH_2O$ получаются при растворении динептуната в азотной кислоте. При действии сернистого ангидрида, перекиси водорода, нитрита натрия растворы нитрата нептунила легко восстанавливаются до валентного состояния нептуния(V).

Фосфид нептуния NpP получается при взаимодействии металлического нептуния с избытком красного фосфора с избытком красного фосфора при 750° в течение 16 час в запаянном кварцевом сосуде. Фосфид нептуния изоморфен с Th_3P_4 . Фосфид нептуния NpP не растворяется в воде, но растворим в 6M растворе соляной кислоты. При добавлении фосфорной кислоты к раствору четырёхвалентного нептуния в 1M растворе соляной или азотной кислот выделяется гелеобразный труднорастворимый осадок травянисто-зелёного цвета – гидрат двузамещённого фосфата нептуния(IV) $Np(HPO_4)_2 \cdot H_2O$.

5.6 Соединения с углеродом и кремнием

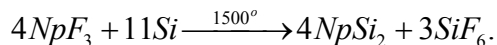
В системе $Np-C$ существует соединение Np_2C_3 и фаза NpC с областью гомогенности $NpC_{0,82}-NpC_{0,96}$. Монокрибид нептуния получают по реакции:



Кристаллическая структура NpC типа $NaCl$.

Дикарибид нептуния NpC_2 образуется при нагревании двуокиси нептуния в графитовом тигле в течение 5 мин при температуре $2660-2800^\circ$. Реакция металлического нептуния с графитом при 1200° приводит к образованию смеси NpC и Np_2C_3 в отношении 5:1. Кристаллическая структура Np_2C_3 – кубическая, соединение изоструктурно U_2C_3 Pu_2C_3 .

Силицид нептуния NpSi_2 получается по реакции:



Дисилицид нептуния – твёрдое металлообразное вещество, бурно реагирующее с 6М раствором соляной кислоты с выделением силанов; силицид нептуния (IV) изоморфен с ThSi_2 .

5.7 Соли нептуния

Диоксид нептуния реагирует с оксидами многих элементов, образуя в зависимости от условий и природы реагентов сложные оксиды или окисные фазы нептуния (IV), (V), (VI) и (VII) – нептуваты. Большинство двойных и полиоксидов содержит Np(IV) или Np(VI) .

5.7.1 Нептуний (IV)

Гексагидрат оксалата нептуния (IV) $\text{Np}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ зелёного цвета, легко осаждается из раствора состава 0,1М $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ – 0,8М HNO_3 , содержащего четырёхвалентный нептуний. Для получения оксалата нептуния (V) $(\text{NpO}_2)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ гидроокись нептуния растворяют в 0,01М растворе HCl , через раствор при 80° пропускают хлор, восстанавливают нептуний солянокислым гидроксидамином до пятивалентного состояния и осаждают аммиаком гидроксид пятивалентного нептуния.

Натрийнептунилтриацетат $\text{Na}[\text{NpO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3]$ – труднорастворимая соль, которая может быть получена из кислых водных растворов нептуния после окисления хлором или броматом калия и добавления 8М раствора уксуснокислого натрия. Натрийнептунилтриацетат – кристаллический осадок розового цвета в проходящем свете и бледно-зелёный в отражённом свете. Кристаллы кубической сингонии изоморфны соответствующим солям урана и плутония.

Трифенкарбонилтрифторацетат нептуния (IV) $\text{Np}(\text{SC}_6\text{H}_5\text{CHCOF}_3)_4$ выделяется на поверхности раздела фаз – вода в том случае, если к 0,1М водному раствору четырёхвалентного нептуния добавить 0,1М раствор тиофенкарбонилтрифторацетона в бензоле.

Перхлораты нептуния известны лишь в водных растворах. Раствор перхлората трёхвалентного нептуния предположительного состава $\text{Np}(\text{ClO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ образуется при глубоком восстановлении раствора перхлората пятивалентного нептуния водородом на платиновом катализаторе. Полученный раствор неустойчив на воздухе и быстро переходит в зелёный раствор перхлората четырёхвалентного нептуния $\text{Np}(\text{ClO}_4)_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Раствор $\text{Np}(\text{ClO}_4)_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ можно получить путём растворения гидроксида четырёхвалентного нептуния в хлорной кислоте. Процесс растворения ускоряется нагреванием, но при этом большое количество четырёхвалентного нептуния окисляется до пятивалентного состояния. Перхлорат пятивалентного нептуния $\text{NpO}_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ получается при растворении динептувата в хлорной кислоте или путём электролитического окисления NpO_2ClO_4 . Растворы перхлората нептунилы окрашены в розовый цвет. В растворах не образуются комплексные соединения, а только имеются ионы Np^{3+} , Np^{4+} , $[\text{NpO}_2]^+$, $[\text{NpO}_2]^{2+}$.

Табл. 21. Характеристика соединений нептуния

Соединение	Цвет	Сингония	Параметры решетки			
			a, нм	b, нм	c, нм	угол, град
NpO	—	Кубич. гранецентрированная	0,501	—	—	—
NpO ₂	Зеленовато-коричневый	Кубич. гранецентрированная	0,5434	—	—	—
Np ₂ O ₅	Темно-коричневый	Моноклинная	0,4183	0,6584	0,4086	90,32
Np ₃ O ₈	Темно-коричневый	Ромбич.	0,6584	0,4086	0,4183	—
NpF ₃	Пурпурный	Гексагон.	0,7129	—	0,7288	—
NpCl ₃	Зеленовато-коричневый	Гексагон.	0,7413	—	0,4282	—
α-NpBr ₃	Зеленый	Гексагон.	0,7936	—	0,4438	—
β-NpBr ₃	Зеленый	Ромбич.	0,12618	0,4109	0,9153	—
NpI ₃	Коричневый	Ромбич.	0,1398	0,4326	0,998	—
NpF ₄	Светло-зеленый	Моноклинная	0,1267	0,1062	0,841	126,10
NpCl ₄	Красно-коричневый	Тетрагон.	0,825	—	0,746	—
NpBr ₄	Красно-коричневый	Моноклинная	0,1089	0,874	0,705	95,19
NpF ₆	Оранжевый	Ромбич.	0,9910	0,8970	0,5210	—
Np ₂ S ₃	Черный	Ромбич.	1,03	1,06	0,385	—
NpS ₃	Черный	Моноклинная	0,536	0,387	1,810	99,30
NpOS	Черный	Тетрагон.	0,383	—	0,665	—
NpN	Черный	Кубич.	0,4887	—	—	—
NpC ₂	С металлич. блеском	Тетрагон.	—	—	—	—
NpSi ₂	С металлич. блеском	Тетрагон.	0,396	—	1,367	—

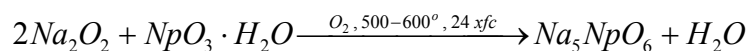
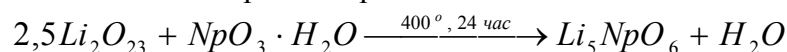
5.7.2 Нептуний (VI)

Оксонептуаты (VI) щелочных и щелочноземельных металлов – окрашенные соединения. Их состав соответствует формулам M₆NpO₆, M₄NpO₅, M₂NpO₄, M₂Np₂O₇ для щелочных металлов и M₃NpO₆, MNpO₄ – для щелочноземельных.

5.7.3 Нептуний (VII)

Нептуний (VII) был впервые обнаружен в растворе в 1967. Вскоре при нагревании смеси Li₂O и NpO₂ (VII) (при молярном соотношении 6:1) в потоке кислорода при 400° в течение 16 час было получено первое соединения нептуния (VII) - гексагональный Li₅NpO₆.

В жёстких условиях нептуний можно окислить до семивалентного состояния и выделить устойчивые соединения Np(VII) – оксонептуаты (VII) металлов - в твёрдом виде. В качестве примеров получения таких веществ можно привести реакции:



Продукт – тёмно-зелёное вещество. Соединения лития и натрия хорошо растворяются в воде с образованием тёмно-зелёных растворов.