



**Московский государственный университет
им. М.В.Ломоносова**

Кафедра радиохимии

И.Н.Бекман

НЕПТУНИЙ

Москва

2010

ВВЕДЕНИЕ

В данном учебном пособии мы рассмотрим ядерно-физические, физические, химические и физиологические свойства первого трансуранового элемента – нептуния, а также коротко остановимся на промышленном производстве изотопов нептуния и их применении в науке и технике.

Нептуний, *Neptunium*, Np, – элемент с порядковым номером 93 – искусственно полученный радиоактивный элемент IIIВ группы периодической системы элементов, относится к актинидам, первый трансурановый элемент. Атомный вес 237. Назван в честь планеты Нептун (Нептун - бог морей). Радиоактивен, наиболее устойчивый изотоп ^{237}Np

($T=2,14 \cdot 10^6$ лет).

Периодическая система элементов																	
H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	**	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Uub	Uut	Uuq	Uup	Uuh	Uus	Uuo
		*	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
		**	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

1. ОТКРЫТИЕ НЕПТУНИЯ

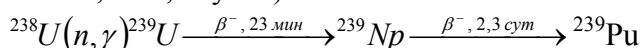
В июне 1934 на страницах немецкого химического журнала появилось сообщение чешского инженера Одолена Коблика. Он являлся руководителем исследовательской лаборатории при Яхимовских шахтах (Чехословакия), которые в начале XX в. поставляли супругам Кюри руду для получения радия. В сообщении говорилось о том, что в промывных водах урано-радиевого завода О. Кобликом обнаружен новый элемент. Место этого элемента в периодической системе Менделеева должно было находиться за ураном. В честь своей родины Коблик назвал новый элемент богемием. Предприняв более тщательное исследование, Коблик обнаружил, что выделенный им элемент весьма сходен с вольфрамом. Он немедленно сообщил в редакцию журнала о своей ошибке и тем самым взял свое сообщение обратно.

Открытие нептуния произошло не в сфере детального анализа природных руд урана, а благодаря развитию методов ядерной физики и радиохимии.

Пути искусственного получения радиоактивных элементов открыты супругами Ирен и Фредериком Жолио-Кюри в 1934. Проводя систематическое изучение ядерных реакций они обнаружили, что при бомбардировке пластины α -частицами алюминий продолжал оставаться радиоактивным даже после того, как источник излучения убирался. В результате бомбардировки атомы алюминия превращались в атомы радиоактивного фосфора, причём одновременно возникали нейтроны. Энрико Ферми из теоретических соображений пришёл к выводу, что нейтроны благодаря отсутствию у них заряда должны сравнительно легко проникать внутрь тех ядер, которые имеют высокие атомные номера и в сильной степени отталкивают протоны и α -частицы. Свое предположение он подтвердил опытами по облучению нейтронами большого числа химических элементов, в том числе – урана. В июне 1934. итальянский физик Орсо Марио Корбино произнес речь на сессии академии Линчей. Он рассказал о нейтронных бомбардировках урана и поисках 93-го элемента, предпринятых физиками Римского университета во главе с Ферми. Результаты были столь обнадеживающими, что конец речи звучал так: «По этим успешным экспериментам, за которыми я слежу ежедневно, я полагаю себя вправе заключить, что новый элемент уже получен». Корбино не преувеличил: новый элемент действительно был получен, однако доказать это не удалось.

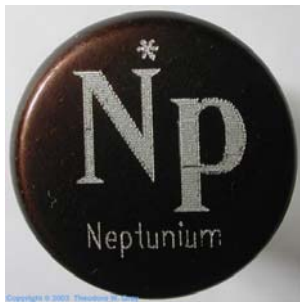
Хан и Штрассман, повторяя опыты группы Ферми, в 1939 обнаружили, что в результате облучения урана нейтронами возникают радиоактивные изотопы лантана и бария, т.е. элементов периодической таблицы. Фриш и Мейтнер объяснили это делением ядра урана. Группа Хана не только обнаружила явление спонтанного деления урана, но и получила ^{239}U , который оказался β -излучателем, и, следовательно, распадался на элемент 93 (нептуний). К сожалению, у немцев был слабый источник нейтронов – накопить, выделить и идентифицировать нептуний они не смогли. Сделали это американцы, использовавшие в качестве достаточно мощного источника циклотрон Калифорнийского университета. Разогнанные до высоких энергий дейтроны падали на бериллий и генерировали интенсивный поток нейтронов, который направлялся на уран. Эдвин Макмиллан начал эксперименты по измерению пробегов отдачи атомов – продуктов деления урана – в папиросной бумаге. Оказалось, что при облучении образцов тонкой фольги медленными нейтронами за счёт энергии отдачи из подложки вылетают продукты деления. Однако два радиоактивных изотопа с периодами полураспада 23 мин (это был уже открытый Ханом ^{239}U), другой – с периодом 2,3 сут остаётся в фольге (возможно, он и есть элемент 93). Почти одновременно с Макмилланом и независимо от него двухдневную активность обнаружил один из соратников Ферми – итальянец Эмилио Сегре. Однако он приписал новую активность одному из изотопов лантаноидной фракции, поскольку в его опытах редкоземельный элемент-носитель, добавленный к раствору, увлекал за собой новый излучатель. Филипп Абельсон, бывший соученик Мак-Миллана, приехавший к нему на каникулы, в мае 1940 доказал методами микрохимии, что периодом полураспада в 2,3 дня обладает новый элемент №93 – нептуний. На первой стадии нептуний соосаждали с редкоземельными фторидами, затем фториды растворяли в серной кислоте и переводили нептуний в шестивалентное состояние. После добавления фтористоводородной кислоты носитель и плутоний выпадали в осадок, а нептуний оставался в растворе. На следующем этапе нептуний VI восстанавливался до нептуния IV, получившуюся гидроокись осаждали и прокаливали. Так в крошечных сосудах впервые было получено свободное от носителя соединение нептуния – NpO_2 .

Итак, первый изотоп нептуния, ^{239}Np , открыли в 1940 американцы Э.М.Макмиллан (он же Э. Мак-Миллан, Edwin Mattison McMillan) и Ф.Х.Эйблсон (он же Филипп Абельсон, Philip Abelson) работавшие в университете Беркли, Калифорния, США при облучении урана-238 быстрыми нейтронами в циклотроне. При облучении урана нейтронами сначала протекает ядерная реакция резонансного захвата нейтронов ураном $^{238}\text{U}(n,\gamma)^{239}\text{U}$. Образующийся ^{239}U быстро (период полураспада $T = 23$ мин) превращается в ^{239}Np (β -радиоактивен, $T=2,3$ суток).



Ядра нового элемента Макмиллан предложил назвать Нептунием, по аналогии с солнечной системой, в которой за планетой Уран следует Нептун.

Магнусон, Ла-Шапель, работавшие с Хиндменом в Металлической лаборатории Чикагского университета в течение 1944 выделили элемент в виде чистых соединений и изучили его свойства. Первые несколько миллиграмм ^{237}Np из раствора были выделены в конце 1944 в результате специальных циклов на экстракционной установке. Граммовые количества ^{237}Np получены на Хэндвордском химическом заводе (США) в течение следующих нескольких лет на видоизменённых циклах висмут-фосфатного процесса.



2. ИЗОТОПЫ НЕПТУНИЯ

Известны изотопы нептуния с массовыми числами 225-244 (всего более 20 изотопов). Наиболее долгоживущим является α -активный изотоп ^{237}Np ($T=2,14 \cdot 10^6$ лет), рассматриваемый как родоначальник четвертого искусственного радиоактивного ряда изотопов с массовыми числами $A=4n+1$. Семейство нептуния отличается от других трёх природных семейств две особенности: в нем нет изотопов радона и конечный продукт распада не изотоп свинца, а висмут-209.

№ эле-мента	Эле-мент	И з о т о п ы				
96	Cm			^{24}Cm 32,8 дня		
95	Am		^{24}Am 432,1 года	α		
94	Pu	^{24}Pu 14,4 года	β	^{237}Pu 45,3 дня		
93	Np		^{237}Np $2,14 \cdot 10^6$ лет	α		
92	U	^{237}U 6,75 дня	β	^{233}U $1,59 \cdot 10^5$ лет		
91	Pa		^{233}Pa 27,0 дня	α	^{229}Pa 1,4 дня	
90	Th	^{233}Th 22,3 мин		^{229}Th 7340 лет	α	
89	Ac				^{225}Ac 10,0 дней	
88	Ra			^{225}Ra 14,8 дня	α	
87	Fr				^{221}Fr 4,9 мин	
86	Rn					
85	At				^{217}At 0,032 сек	
84	Po				^{213}Po $4,2 \cdot 10^{-6}$ сек	
83	Bi			^{213}Bi 45,59 мин	α	^{209}Bi
82	Pb				^{209}Pb 3,25 часа	
81	Tl			^{209}Tl 2,2 мин	α	

Рис. 1. Семейство нептуния, ряд $4n+1$.

№ эле- мента	Эле- мент	И з о т о п ы						
98	Cf			^{249}Cf 351 год		^{245}Cf		
97	Bk		^{249}Bk 320 сут	β	^{245}Bk 4,95 сут	β	^{241}Bk 30%	
96	Cm	^{249}Cm 1,096 час		^{245}Cm 8500 лет	α	^{241}Cm 32,8 сут		
95	Am		^{245}Am 2,05 час		^{241}Am 432,1 года	β	^{237}Am 1,22 час	
94	Pu			^{241}Pu 14,4 лет		^{237}Pu 45,3 сут		
93	Np				^{237}Np $2,25 \cdot 10^6$ лет	α	^{233}Np 36,2 мин	
92	U			^{237}U 6,8 сут		^{233}U $1,63 \cdot 10^6$ лет		Ряд Np
91	Pa				^{233}Pa 27,4 сут		^{229}Pa 1,5 сут	
90	Th					^{229}Th $7 \cdot 10^3$ лет		
89	Ac						^{225}Ac 10,0 сут	

Рис. 2. Предшественники нептуниевого семейства.

Ряды урана, актиноурана и тория до сих пор существуют в природе (их периоды полураспада близки к возрасту Земли). Ряд нептуния практически полностью распался и синтезируется в ядерных реакторах. (Радиоактивные элементы нептуниевого семейства в природе встречаются в очень малых количествах: содержание нептуния в урановой смоляной руде составляет максимум $1,8 \cdot 10^{-10}\%$ от содержания в ней урана). Встречающийся сейчас в природе нептуний вовсе не является остатком древнего ряда. Ныне он непрерывно образуется по реакции $^{238}\text{U}(n,2n)^{237}\text{U} \rightarrow \beta \rightarrow ^{237}\text{Np}$ при действии на уран нейтронов деления или нейтронов, испускаемых легкими ядрами урановых руд под действие альфа-частиц. $(4n+1)$ - семейство (Рис.) обнаружено и исследовано при синтезе трансурановых элементов. В ряду нептуния все изотопы имеют периоды полураспада меньше 10^7 лет. Наиболее долгоживущим членом этого ряда является нептуний-237 ($T=2,2 \cdot 10^6$ лет), а конечным стабильным продуктом - ^{209}Bi . Значительная часть природного висмута обязана своим происхождением исчезнувшему ряду нептуния.

Ряд нептуния начинается с искусственно полученного самого долгоживущего изотопа нептуния: $^{237}\text{Np} \rightarrow ^{233}\text{Pa} \rightarrow ^{233}\text{U} \rightarrow ^{229}\text{Th} \rightarrow ^{225}\text{Ra} \rightarrow ^{225}\text{Ac} \rightarrow ^{221}\text{Fr} \rightarrow ^{217}\text{At} \rightarrow ^{213}\text{Bi} \rightarrow ^{213}\text{Po} \rightarrow ^{209}\text{Pb} \rightarrow ^{209}\text{Bi}$. В этом ряду тоже есть «вилка»: ^{213}Bi с вероятностью 2% может превратиться в ^{209}Tl , а тот уже переходит в ^{209}Pb .

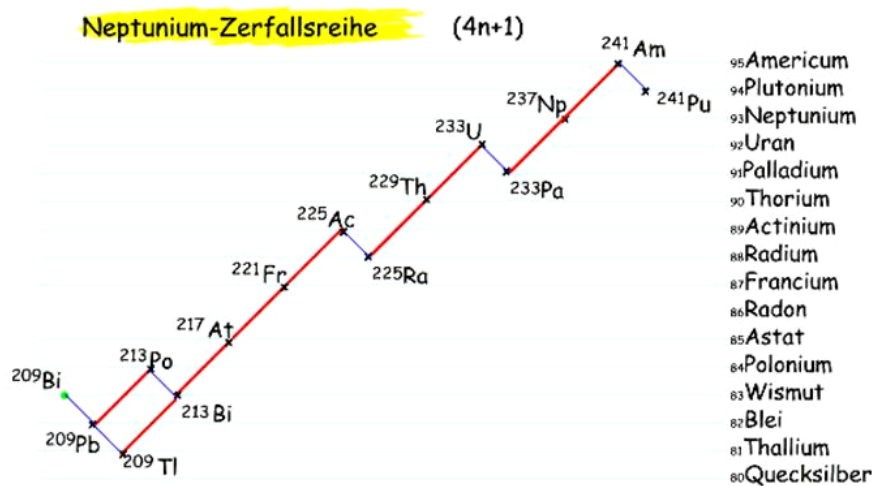


Рис. 3. Упрощенная схема распада нептуниевого ряда.

Замечание. На самом деле нептуниевый ряд начинается вовсе не с нептуния, а с юрия-249 (непосредственный предшественник нептуния – америций-241, см. **Рис. 3**). Ряд назван нептуниевым из-за того, что нептуний ${}_{93}^{237}\text{Np}$ в нём - наиболее долгоживущий элемент, а предшествующие ему материнские нуклиды сравнительно быстро распадаются (Период полураспада истинного родоначальника ряда – юрия, ${}^{241}\text{Cm}$, - всего 32.8 дня). В состав семейства нептуния входят изотопы урана, тория, протактиния, таллия, свинца, полония, а

также изотопы нептуния, плутония, америция, франция и астата.

Ядерно-физические свойства изотопов нептуния представлены в **Табл. 1- 3**. Эти таблицы дополняют друг друга, хотя в них есть противоречия – данные уточняются.

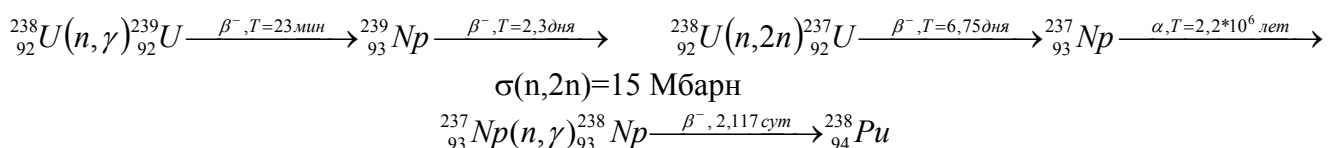
Табл. 1. Некоторые изотопы нептуния.

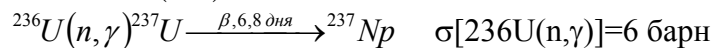
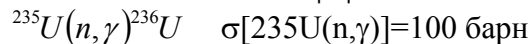
Радио-нуклид	$T_{1/2}$	Тип распада	Средняя энергия излучения, МэВ/Бк·с		Дочерний радионуклид (выход)
			характеристическое, γ - и аннигиляционное излучение	β -излучение, конверсионные электроны и электроны Оже	
${}^{232}\text{Np}$	14,7 мин	3β ; β^+	1,20	$1,04 \cdot 10^{-1}$	${}^{232}\text{U}$ радиоакт.
${}^{233}\text{Np}$	36,2 мин	3β	$9,05 \cdot 10^{-2}$	$1,37 \cdot 10^{-2}$	${}^{233}\text{U}$ радиоакт.
${}^{234}\text{Np}$	4,4 сут	3β ; β^+	1,44	$6,73 \cdot 10^{-2}$	${}^{234}\text{U}$ радиоакт.
${}^{235}\text{Np}$	396,1 сут	3β ; α	$7,09 \cdot 10^{-3}$	$1,05 \cdot 10^{-2}$	${}^{235}\text{U}$ радиоакт. ($9,9 \cdot 10^{-1}$) ${}^{231}\text{Pa}$ радиоакт. ($1,4 \cdot 10^{-5}$)
${}^{236}\text{Np}$	22,5 ч	3β ; β^-	$5,07 \cdot 10^{-2}$	$8,70 \cdot 10^{-2}$	${}^{236}\text{Pu}$ радиоакт. ($4,8 \cdot 10^{-1}$) ${}^{236}\text{U}$ радиоакт. ($5,2 \cdot 10^{-1}$)
${}^{236}\text{Np}$	$115 \cdot 10^3$ лет	3β ; β^-	$1,36 \cdot 10^{-1}$	$2,08 \cdot 10^{-1}$	${}^{236}\text{U}$ радиоакт. ($9,1 \cdot 10^{-1}$) ${}^{236}\text{Pu}$ радиоакт. ($8,9 \cdot 10^{-1}$)
${}^{237}\text{Np}$	$214 \cdot 10^4$ лет	α	$3,43 \cdot 10^{-2}$	$6,85 \cdot 10^{-2}$	${}^{233}\text{Pa}$ радиоакт.
${}^{238}\text{Np}$	2,117 сут	β^-	$5,50 \cdot 10^{-1}$	$2,60 \cdot 10^{-1}$	${}^{238}\text{Pu}$ радиоакт.
${}^{239}\text{Np}$	2,355 сут	β^-	$1,72 \cdot 10^{-1}$	$2,57 \cdot 10^{-1}$	${}^{239}\text{Pu}$ радиоакт.
${}^{240m}\text{Np}$	7,4 мин	β^-	$3,32 \cdot 10^{-1}$	$6,75 \cdot 10^{-1}$	${}^{240}\text{Pu}$ радиоакт.
${}^{240}\text{Np}$	65 мин	β^-	1,31	$5,17 \cdot 10^{-1}$	${}^{240}\text{Pu}$ радиоакт.

При переработке отработанного ядерного топлива значительное внимание уделяют выделению ${}^{237}\text{Np}$ как исходному материалу для получения ${}^{238}\text{Pu}$, широко используемому в космической технике, в малой энергетике и в медицине. Другим изотопом, доступным в весовых количествах, является α -активный ${}^{236}\text{Np}$ ($T > 5000$ лет).

Самый долгоживущий изотоп элемента №93, ${}^{237}\text{Np}$, рождается в интересной ядерной реакции: быстрый нейтрон поражает ядро урана и захватывается им. Энергия быстрого нейтрона велика, и нуклонное образование уран + нейтрон оказывается возбужденным. В некоторых случаях оно разваливается на два осколка, а иногда из него вылетают один за другим два нейтрона и уносят избыток энергии. При этом в ядре остается 237 частиц. Продукт ядерной реакции – уран-237 – неустойчив: испустив бета-частицу, он переходит в нептуний. Благодаря этому процессу накапливают килограммы нептуния.

При работе ядерного реактора протекают следующие процессы образования и распада изотопов нептуния:





В реакторах, работающих на обогащённом ^{235}U , последняя реакция преобладает.

Табл. 2. Изотопы нептуния.

Изо- топ	Период полураспада	Излу- чение	Энергия излучения	Метод получения
Np ²³¹	50 м.	α	6.28	U ²³⁸ (d, 9n) U ²³⁵ (d, 6n) U ²³³ (d, 3n)
Np ²³²	13 м.	γ		
Np ²³³	35 м.	э. з. α	$> 990\%$ 5.53 ($10^{-3}\%$)	U ²³⁶ (d, 4n)
Np ²³⁴	4.4 д.	э. з. β^+ γ	$> 990\%$ 0.8 ($4.6 \cdot 10^{-2}\%$) 0.043, 0.109, 0.234, 0.247, 0.449, 0.500, 0.720, 0.813, 0.905, 0.01, 1.19, 1.57	U ²³⁵ (d, 3n)
Np ²³⁵	410 д.	э. з. α γ	$> 990\%$ 5.06 ($1.2 \cdot 10^{-3}\%$) 0.86	U ²³⁵ (d, 2n)
Np ^{236m} Np ²³⁶	< 5000 л. 22 ч.	β^- э. з. γ	0.52, 0.48 (57%) 43% 0.045	U ²³⁸ (d, 4n) U ²³⁸ (d, 4n) Np ²³⁷ (n, 2n)
Np ^{237m2} Np ^{237m1}	$5.4 \cdot 10^{-9}$ с. $6.3 \cdot 10^{-8}$ с.	и. п. и. п.		U ²³⁷ β^- -распад Am ²⁴¹ α -распад U ²³⁷ β^- -распад U ²³⁷ β^- -распад
Np ²³⁷	$2.20 \cdot 10^6$ л.	α	4.866 (2.5%), 4.799 (3.4%), 4.781 (54%), 4.762 (30%), 4.702 (2%)	
Np ²³⁸	2.10 д.	γ β^-	0.030 1.24 (38%), 1.13 (7.3%), 0.28 (20%), 0.25 (31%), 0.20 (7.8%)	U ²³⁸ (d, 2n) Np ²³⁷ (n, γ)
Np ²³⁹	2.35 д.	γ β^- γ	0.044, 0.102, 0.885, 0.925, 0.940, 0.986, 0.027 0.715, 0.654, 0.44, 0.33 0.045, 0.049, 0.057, 0.061, 0.068, 0.106, 0.182, 0.210, 0.226, 0.257, 0.277	U ²³⁹ β^- -распад
Np ^{240m}	7.3 м.	β^-	2.16, 1.59, 1.26, 0.76	U ²⁴⁰ β^- -распад
Np ²⁴⁰	60 м.	γ β^- γ	0.043, 0.557, 0.660, 0.85, 1.5 0.89 0.085, 0.160, 0.245, 0.44, 0.57, 0.60, 0.92, 1.00, 1.16	U ²³⁸ (α , pn)
Np ²⁴¹	3.4 ч.	β^-		

^{239}Np , претерпевая β^- -распад, превращается в ^{239}Pu (нуклид, способный к самопроизвольному делению).

^{237}Np - прекрасный стартовый материал для накопления ^{238}Pu - ценного топлива ядерных космических батарей и других деликатных устройств вроде стимулятора сердечной деятельности или искусственного сердца. С ним можно обращаться в лаборатории без особых защитных средств. Короткоживущие изотопы ^{238}Np или ^{239}Np благодаря простоте их детектирования представляют особый интерес для использования в качестве радиоактивных индикаторов.

Хорошо изучены ядерные характеристики одиннадцати изотопов нептуния - от 231-го до 241-го. Изотопы с большими массовыми числами, вплоть до нептуния-257, образуются при взрыве водородной бомбы. Об этом свидетельствует появление в продуктах ядерного взрыва атомов фермия. Изучить свойства тяжелых нептуниевых ядер пока невозможно: они слишком неустойчивы и переходят в высшие элементы задолго до извлечения радиоактивных продуктов подземного взрыва.

Табл. 3. Некоторые изотопы нептуния.

Изотоп	Масса	$T_{1/2}$	Тип распада	Ядерный спин	Ядерный магнитный момент
^{234}Np	234.04289	4.4 дн	$\Xi\Xi \rightarrow ^{234}\text{U}$	0	
^{235}Np	235.04406	1.058 л	$\Xi\Xi \rightarrow ^{235}\text{U}; \alpha \rightarrow ^{231}\text{Pa}$	5/2	
^{236}Np	236.04657	155000 л	$\Xi\Xi \rightarrow ^{236}\text{U}; \alpha \rightarrow ^{232}\text{Pa}; \beta^- \rightarrow ^{236}\text{Pu}$	6	
^{237}Np	237.0481678	$2.14 \cdot 10^6$ л	$\alpha \rightarrow ^{233}\text{Pa}$; деление	5/2	3.14
^{238}Np	238.05094	2.117 дн	$\beta^- \rightarrow ^{238}\text{Pu}$	2	
^{239}Np	239.05293	2.355 дн	$\beta^- \rightarrow ^{239}\text{Pu}$	5/2	

Табл. 4. Радиоактивные свойства некоторых изотопов нептуния:

Массовое число	Период полураспада	Тип распада
231	50 мин	α
232	13 мин	Электронный захват
233	35 мин	α (1%), электронный захват (99%)
234	4.4 дня	α (1%), электронный захват (99%)
235	410 дней	β^+ (1%), электронный захват (99%)
236	5000 лет	α
237	$2.20 \cdot 10^6$ лет	α
238	2.1 дня	β^-
239	2.33 дня	β^-
240	7.3 мин	β^-
241	16 мин	β^-

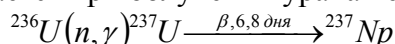
Средняя энергия α -излучения ^{236}Np и ^{237}Np равна соответственно $7,12 \cdot 10^{-5}$ и $4,84$ МэВ/(Бк-с).

В ничтожных количествах присутствует в урановых рудах. В смоляной руде Конго ^{237}Np присутствует в количествах, отвечающих отношению концентраций ^{237}Np к ^{238}U , равному $1,8 \cdot 10^{-12}$. К образованию нептуния приводит реакция ядер ^{238}U с нейтронами космического излучения и нейтронами, возникающими при спонтанном делении ядер урана и других тяжелых элементов.

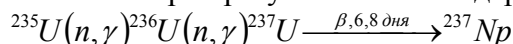
Коротко остановимся на свойствах некоторых изотопов нептуния.

^{237}Np

^{237}Np получают в весовых количествах, практически вся препаративная химия проводится именно с этим изотопом. $T_{1/2} = 2,14 \cdot 10^6$ лет, α -излучатель, удельная активность 1545 расп/(мин мкг. Изотоп ^{237}Np получается при облучении урана нейтронами больших энергий по реакции



Изотоп ^{237}Np образуется также в ядерных реакторах по реакции



Первые весовые количества ^{237}Np были получены бомбардировкой больших количеств урана быстрыми нейтронами на циклотроне.

Табл. 5. Изотопы нептуния

Массовое число	Масса	Период полураспада	Тип распада; энергия частиц, Мэв	Удельная активность, расп/мин·мкг	Реакция получения
231	231,0383	50 мин.	α ; $E_{\alpha} = 6,28$	—	$\text{U}^{235} (d, 6n); \text{U}^{238} (d, 9n)$
232	—	13 мин.	э. з. *	—	$\text{U}^{233} (d, 3n)$
233	233,0406	35 мин.	э. з. — ($>99\%$) α ; $E_{\alpha} = 5,53 (10^{-3} \%)$	—	$\text{U}^{235} (d, 4n)$
234	234,0428	4,4 дня	э. з. — ($>99\%$) γ ; $E_{\gamma} = 0,04-1,6$	—	$\text{U}^{235} (d, 3n)$
235	235,04407	410 дней	β^+ ; $E_{\beta^+} = 0,8 (4,6 \cdot 10^{-2} \%)$ э. з. — ($>99\%$) α ; $E_{\alpha} = 5,02 (1,2 \cdot 10^{-3} \%)$	—	$\text{U}^{235} (d, 2n)$
236м	—	5000 лет	э. з. — (43%) β^- ; $E_{\beta^-} = 0,518, 0,475(57\%)$	—	$\text{U}^{238} (d, 4n)$
236	236,04662	22 часа	γ ; $E_{\gamma} = 0,045$	—	$\text{U}^{237} (n, 2n)$
237	237,04803	$2,20 \cdot 10^6$ лет	α ; $E_{\alpha} = 4,787; 4,767; 4,87-4,52$ γ ; $E_{\gamma} = 0,087$	1545	$\text{U}^{237} (\beta^- \text{-распад}); \text{Am}^{241} (\alpha \text{-распад})$
238	238,0509	2,1 дня	β^- ; $E_{\beta^-} = 0,25; 0,27$ γ ; $E_{\gamma} = 0,044-1,03$	$5,8 \cdot 10^{11}$	$\text{Np}^{237} (n, \gamma); \text{U}^{238} (d, 2n);$ $\text{U}^{235} (\alpha, p)$
239	239,05294	2,33 дня	β^- ; $E_{\beta^-} = 0,640; 0,430; 0,330; 0,210$ γ ; $E_{\gamma} = 0,013-0,49$	$5,2 \cdot 10^{11}$	$\text{U}^{239} (\beta^- \text{-распад}); \text{Am}^{243} (\alpha \text{-распад});$ $\text{U}^{238} (d, n)$
240м	—	7,3 мин.	β^- ; $E_{\beta^-} = 2,16; 1,59; 1,26; 0,76$ γ ; $E_{\gamma} = 0,56$	—	$\text{U}^{240} (\beta^- \text{-распад})$
240	240,0562	63 мин.	β^- ; $E_{\beta^-} = 0,9$	—	$\text{U}^{238} (\alpha, pn)$
241	—	16 мин.	β^- ; $E_{\beta^-} = 1,36$	—	$\text{U}^{238} (\alpha, p)$

* э.з. — электронный захват.

Табл. 6. Изотопы нептуния

Нуклид	Время полураспада	Форма распада
^{225}Np	> 2 мсек	α : 100.00 %
^{226}Np	35 мс	α : 100.00 %
^{227}Np	0.51 с	α : 100.00 %
^{228}Np	61.4 с	ϵ : 60.00 % α : 40.00 %
^{229}Np	4.0 мин	α : 68.00 % ϵ : 32.00 %
^{230}Np	4.6 мин	$\epsilon \leq 97.00$ % $\alpha \geq 3.00$
^{231}Np	48.8 мин	ϵ : 98.00 % α : 2.00 %
^{232}Np	14.7 мин	ϵ : 100.00 % α : $2.0 \cdot 10^{-4}$
^{233}Np	36.2 мин	ϵ : 100.00 % $\alpha \leq 1.0 \cdot 10^{-3}$
^{234}Np	4.4 дн	ϵ : 100.00 %
^{235}Np	396.1 лн	ϵ : 100.00 % α : $2.6 \cdot 10^{-3}$
^{263}Np	$153 \cdot 10^3$ лет	1
^{237}Np	2.144·6 лет	α : 100.00 % $\text{SF} \leq 2 \cdot 10^{-10}$ %
^{238}Np	2.117 дн	β^- : 100.00 %
^{239}Np	2.356 дн	β^- : 100.00 %
^{240}Np	61.9 мин	(1+)
^{241}Np	13.9 мин	β^- : 100.00 %
^{242}Np	2.2 мин	(6+)
^{243}Np	1.85 мин	β^- : 100.00 %
^{244}Np	2.29 мин	β^- : 100.00 %

Спектр α -частиц ^{237}Np является очень сложным и состоит более чем из 20 моноэнергетических линий (Табл.), из которых для анализа пригодны линии 4797, 4769, 4764 и 4638 кэВ.

Табл. 7. Тонкая структура α -спектра ^{237}Np .

Энергия α -частиц, кэВ	Интенсив- ность, %	Энергия уровня, кэВ	Энергия α -частиц, кэВ	Интенсив- ность, %	Энергия уровня, кэВ
4872,3	0,44	0	4698,2	0,07	177,1
4869,8	0,92	2+3	4693,4	0,18	182,0
4861,8	0,24	10,6	4663,4	1,60	212,0
4816,3	1,49	57,0	4658,1	0,57	217,3
4802,3	1,56	71,2	4638,4	4,62	238,0
4787,0	51,42	86,3	4597,6	0,06	279,5
4769,3	19,38	104,2	4593,9	0,08	283,2
4764,7	16,82	109,5	4580,0	0,02	297,3
4740,3	0,02	134,3	4572,7	0,05	304,8
4711,3	0,13	163,8	4513,5	0,01	365
4707,3	0,29	169,7	4385	0,02	496

Табл. 8. γ -излучение, сопровождающее с α -излучение ^{237}Np .

Энергия, <i>кэВ</i>	Выход на один распад	Энергия, <i>кэВ</i>	Выход на один распад
200	0,003	145	0,008
175	0,001	86,9	0,14

Кроме того имеется рентгеновское излучение дочернего ^{233}Pa : 92 *кэВ* (0,05), 1,6 *кэВ* (0,4), 13 *кэВ* (0,9). Период спонтанного деления ^{237}Np весьма велик и превышает $1\cdot 10^{18}$ лет. Сечение активации ^{237}Np тепловыми нейтронами равно 170 *барн*, а сечение деления - 19 *барн*. Сечения деления ^{237}Np при облучении нейтронами с энергией 2,5-27 *МэВ* колеблются от 1,5 до 3 *барн*.

Нептуний-237 материал способный к цепному ядерному делению. Критическая масса Np^{237} - 90 кг (диапазон оценок 75-105 кг). Он обладает очень низким уровнем спонтанного деления, менее 0.05 делений/с-кг. Высокое значение критической массы (почти удвоенное по отношению к обогащенному ^{235}U) и высокая стоимость производства делают его непривлекательным для оружейного использования. Определенное количество ^{237}Np обычно образуется из захвата нейтронов ^{235}U . Типичный энергетический реактор способен дать 0.4 кг ^{237}Np на тонну горючего. Ядерные реакторы на быстрых нейтронах могут произвести значительно большее количество.

 ^{238}Np

^{238}Np получается при облучении ^{237}Np нейтронами. Для идентификации ^{238}Np используют γ -линии:

Энергия, <i>кэВ</i>	Выход на один распад	Энергия, <i>кэВ</i>	Выход на один распад
925	0,03	1027	0,05
986	0,20	1030	0,16

Сечение деления ^{238}Np нейтронами составляет 1600 *барн*.

 ^{239}Np

^{239}Np ($T=2,346$ сут) получается при облучении естественного урана медленными нейтронами, а также как дочерний продукт при распаде ^{243}Am . Для идентификации и определения ^{239}Np используют γ -линии:

Энергия, <i>кэВ</i>	Выход на один распад	Энергия, <i>кэВ</i>	Выход на один распад
98	0,64	228	0,07
106	0,07	273	0,07
210	0,02	278	0,11

Применение больших количеств ^{239}Np при работе в химической лаборатории затруднено ввиду его высокой радиоактивности. Однако ^{239}Np используется в индикаторных количествах как радиоактивная метка для ^{237}Np . Сечение активации нейтронами ^{239}Np равно 31 *барн*.

3. СВОЙСТВА НЕПТУНИЯ

Химические свойства нептуния исключительно многообразны, и в этом смысле элемент почти уникален в периодической таблице. Он имеет надёжно идентифицированные состояния окисления от III до VII. В определённом отношении, особенно по поведению в растворах, нептуний химически близок к урану. Многие твёрдые соединения нептуния изоморфны с аналогичными соединениями урана. Фактически идентификация ряда соединений нептуния была впервые проведена на основании их изоморфизма с соответствующими соединениями урана по данным рентгенографических исследований. Многие физические свойства (растворимость, давление паров и т.д.) твёрдых соединений нептуния и урана близки по величине, однако есть и такие, которые заметно различаются.

Электронная конфигурация внешних электронных оболочек нептуния $5s^2 5p^6 5d^{10} 5f^4 6s^2 6d^1 7s^2$. Энергии последовательных ионизаций 5,9, 11,7 и 22,0 эВ. Металлический радиус 0,155 нм, радиусы ионов Np^{3+} , Np^{4+} и Np^{6+} 0,0986, 0,087 и 0,082 нм соответственно. Электроотрицательность по Полингу 1,22.

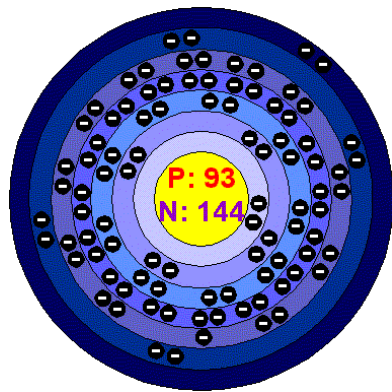


Рис. 4. Электронные оболочки атома нептуния: первая- 2, вторая- 8, третья- 18, четвёртая- 32, пятая- 23, шестая- 8, седьмая- 2 электрона

Элементарный нептуний – хрупкий серебристо-белый сравнительно мягкий металл, т. пл. 637° , Температура кипения нептуния 4174° . Существует в виде трех модификаций α , β и γ . Ниже 280°C устойчива α -модификация с орторомбической решёткой $a = 0,473$ нм, $b = 0,490$ нм и $c = 0,367$ нм, плотность 20450 кг/м³ (при 20°), молярный объём $11,59$ см³. От 280° до 576° устойчива β -модификация с тетрагональной решеткой (параметры $a = 0,489$ нм, $c = 0,338$ нм. Выше 576° и до температуры плавления устойчива γ модификация с кубической объёмноцентрированной решеткой ($a=0,353$ нм). Энтальпии аллотропных превращений $\alpha \rightarrow \beta$ и $\beta \rightarrow \gamma$ металлического нептуния равны 5607 и 5277 Дж/моль. Теплота плавления 5,23 кДж/моль, теплопроводность 7,7 Вт/м·К (при 300К). Большая величина теплоёмкости обусловлена значительным электронным вкладом. Коэффициент линейного теплового расширения α -Np $4,1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (при 273К). Электрическое сопротивление: $120 \cdot 10^{-8} \Omega \text{ м}$. В α -Np не обнаружено магнитного упорядочения вплоть до температуры 1,7К.

Устойчив на воздухе. Нептуний обладает переменной валентностью от +2 до +7, причем наиболее устойчивы 4- и 6- валентные состояния, 4-валентное состояние нептуния устойчивее, чем у урана, а 5-валентное устойчивее, чем у плутония. Этим пользуются для отделения образующего в ядерных реакторах Np от U и Pu. Отличительной особенностью нептуния по сравнению с соседями является также устойчивость его пятивалентного состояния в водных растворах.

Быстро окисляется кислородом воздуха, но благодаря образованию окисной пленки на воздухе устойчив. При комнатной температуре на воздухе металлический нептуний слабо реагирует с кислородом и азотом, мелкодисперсный нептуний на воздухе может самопроизвольно возгораться. Металлический нептуний хорошо растворяется в большинстве разбавленных минеральных кислот. Концентрированные серная и соляная кислоты пассивируют металл. Нептуний образует соединения с кислородом, водородом, углеродом, кремнием, азотом, фосфором и галогенами. Оксиды, фториды, карбиды, силициды, нитриды и фосфиды нептуния — нерастворимые в воде соединения, но растворимые в кислотах. Тугоплавкие соединения нептуний растворяются только в присутствии окислителей. Малорастворимыми в воде солями Np^{4+} являются оксалат, гидрофосфат, иодат, фениларсонат и комплексные фториды. Образует сплавы с ураном, плутонием и другими металлами.

Нептуний(Np)	
Атомный номер	93
Внешний вид	Серебристый радиоактивный металл
Свойства атома	
Атомная масса (молярная масса)	237.048 а.е.м. (г/моль)
Радиус атома	130 пм
Энергия ионизации (первый электрон)	0.0(0.00) кДж/моль (эВ)
Электронная конфигурация	[Rn] 5f ⁴ 6d ¹ 7s ²
Химические свойства	
Радиус иона	(+4e) 95 (+3e) 110 пм
Электроотрицательность (по Полингу)	1.36
Электродный потенциал	Np←Np ⁴⁺ -1.30В Np←Np ³⁺ -1.79В Np←Np ²⁺ -0.3В
Степени окисления	6, 5, 4, 3
Термодинамические свойства	
Плотность	20.25 г/см ³
Теплопроводность	(6.3) Вт/(м·К)
Температура плавления	913 К
Теплота плавления	(9.6) кДж/моль
Температура кипения	4175 К
Теплота испарения	336 кДж/моль
Молярный объём	21.1 см ³ /моль
Кристаллическая решётка	
Структура решётки	орторомбическая
Период решётки	4.720 Å

Нептуний реакционноспособен. Растворяется в соляной кислоте с образованием солей Np³⁺ (в инертной среде) и солей Np⁴⁺ (на воздухе). При прокаливании соединений нептуния, способных к термолизу, образуется оксид NpO₂. Этот оксид образуется при прокаливании нептуния при 800-1000°C. Известны оксиды нептуния NpO, Np₃O₈ и Np₂O₅. Оксиды нептуния при сплавлении с оксидами активных металлов образуют нептунаты, где нептуний входит в состав аниона. Взаимодействием NpO₂ с HF, CCl₄, AlBr₃ или AlI₃ в присутствии восстановителей получены тригалогениды нептуния NpHal₃: 3NpO₂ + 3AlBr₃ + Al = 3NpBr₃ + 2Al₂O₃. Взаимодействием NpO₂ с HF, CCl₄ или AlBr₃ при 300-500°C получены NpF₄, NpCl₄ и NpBr₄. Взаимодействуя со фтором, NpF₄ при 250°C образует летучий NpF₆. Синтезированы оксигалогениды нептуния NpOX₂ (X = F, Cl или Br) и оксигалогениды, содержащие нептуний в степенях окисления выше +4. Получены гидриды нептуния переменного состава и гидрид NpH₃, сульфиды нептуния Np₂S₃ и NpS₃, нитрид нептуния NpN, карбид нептуния NpC₂.

Нептуний в растворе обладает всеми степенями окисления от +2 до +7, причём может одновременно находиться в нескольких из них. Соответствующие ионы имеют вид: Np³⁺, Np⁴⁺, NpO₂⁺, NpO₂²⁺ и NpO₅³⁻. Ионы гидратированы. Это объясняется диспропорционированием пятивалентный нептуний диспропорционирует в сильноокислых растворах вследствие близости окислительно-восстановительных потенциалов различных ионных пар нептуния. В водных растворах наиболее стабильны ионы Np(V). В твердых соединениях нептуний устойчив в четырехвалентном состоянии: при прокаливании многих соединений нептуния обычно получается диоксид. Ионы нептуния склонны к гидролизу и комплексообразованию.

Ионы трех- и четырехвалентного нептуния существуют в водных растворах в виде гидратированных катионов Np³⁺ и Np⁴⁺, склонных к гидролизу и комплексообразованию. Ионы пяти- и шестивалентного нептуния в растворах представляют собой гидратированные кислородсодержащие катионы NpO₂⁺ и NpO₂²⁺, также склонные к гидролизу и комплексообразованию. Последние ионы существенно превосходят по склонности к гидролизу и комплексообразованию одно- и двухзарядные простые катионы других элементов (Na⁺, Li⁺, Ca²⁺, Mg²⁺). Крот и Гельман обнаружили, что при окислении озоном в щелочной среде могут быть

получены ионы семивалентного нептуния. Существование Np(VII) было доказано изучением стехиометрии его реакции с восстановителями. Выделено в твёрдом виде соединение нептуния (VII) – $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{NpO}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Низшие степени окисления нептуния более устойчивы, чем у урана, и наоборот, высшая степень окисления относительно менее устойчива, чем у урана. У урана наиболее стабильной в растворе является степень окисления шесть, а у нептуния – пять. Это подтверждается при проведении окислительно-восстановительных реакций более быстрым переходом урана (III) в уран (IV), более легким окислением низших степеней урана до урана (VI) и самопроизвольным переходом нептуния (VI) в нептуний (V). Ионы нептуния всех степеней окисления весьма склонны к гидролизу и комплексообразованию.

Стандартный окислительный потенциал пары Np(IV)/Np(III) 0,155 В, пары Np(V)/Np(IV) 0,739 В, пары Np(VI)/Np(V) 1,137 В, пары Np(VII)/Np(VI) 2,04 В, пары Np(V)/Np(III) 0,477 В, пары Np(VI)/Np(III) 0,677 В, пары Np(VI)/Np(IV) 0,938 В.

В растворе ионы Np^{3+} имеют фиолетово-голубую окраску (как редкоземельный ион Pm^{3+}), ионы Np^{4+} - желто-зеленую, ионы NpO_2^+ (нептуноил-ионы) - зелено-голубую, ионы NpO_2^{2+} (нептунил-ионы) - розовую и ионы NpO_2^{3+} - зеленую в щелочной среде и коричневую в растворе хлорной кислоты HClO_4 . В растворах наиболее устойчивы соединения нептуния в степени окисления +5. Склонен к диспропорционированию, гидролизу и комплексообразованию. Например, самая устойчивая в растворах форма нептуния, NpO_2^+ стабильна в растворах разбавленных кислот. При высокой кислотности наблюдается ее диспропорционирование:

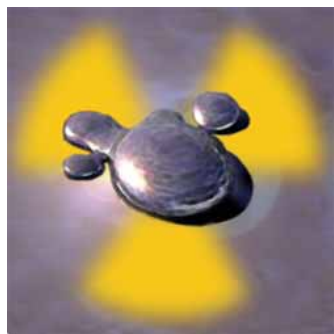


Гидролиз ионов Np^{3+} и Np^{4+} происходит ступенчато и связан с образованием полимерных форм типа $[\text{Np}(\text{OH})_2]_x^{x(n-2)+}$ и $[\text{Np}(\text{OH})_3]_x^{x(n-3)+}$. Для получения в растворе соединений Np(VII) , на соединения Np(VI) в щелочных растворах действуют сильными окислителями (озон, гипохлориты, гипобромиты). В кислой среде соединения Np(VII) неустойчивы и переходят в соединения Np(VI) .

Нептуний склонен образовывать заряженные комплексы, которые достаточно мобильны с низким сродством к почвой: $\text{NpO}_2(\text{OH})_2^{-1}$; $\text{NpO}_2(\text{CO}_3)^{-1}$; $\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_2^{-3}$; $\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_3^{-5}$.

Период полураспада ^{237}Np настолько мал по сравнению с возрастом Земли, что всё его изначальное количество давно распалось. Однако нептуний может существовать в природе как продукт непрерывного синтеза путём захвата нейтронов ураном. Нейтроны могут появляться вследствие спонтанного деления ^{238}U , при делении ^{235}U тепловыми нейтронами или по (α, n) реакциям элементов с низкими атомными номерами. ^{239}Np действительно был обнаружен по ^{239}Pu , выделенному из урана, добытого в Заире (ранее Бельгийское Конго), из уранового концентрата того же месторождения был выделен также ^{237}Np . Максимальное массовое отношение $^{237}\text{Np}/^{238}\text{U}$ в уране из Заира составляет $1,8 \cdot 10^{-12}$.

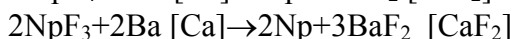
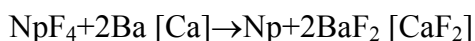
4. МЕТАЛЛИЧЕСКИЙ НЕПТУНИЙ



Впервые металлический нептуний был получен Фридом и Девидсоном в 1945 путём восстановления трёхфтористого нептуния парами металлического бария при температуре 1200°. в приборе, состоящем из двух тиглей из оксида бериллия. Металлический нептуний можно получить также восстановлением четырёхфтористого нептуния парами металлического бария или металлическим кальцием при температуре 740° в атмосфере аргона.

Получение металлического нептуния в крупных масштабах проводится нагреванием граммовых количеств NpF_4 с избытком металлического кальция, причём на каждый моль нептуния к исходной смеси добавляют 0,25-0,35 молей J_2 в качестве бустера; выход металлического нептуния составляет 99%.

Наиболее употребительные реакции:



Металл имеет серебристый цвет, по ковкости близок к урану и при кратковременной выдержке на воздухе покрывается лишь тонкой оксидной плёнкой. При высокой температуре на воздухе он быстро окисляется до NpO_2 .

Металлический нептуний имеет три кристаллические модификации: α , β и γ . α -фаза устойчива от комнатной температуры до 278°, пространственная группа:

Pnma (номер пространственной группы: 62), структура орторомбическая, параметры

ячейки: a : 666.3 pm, b : 472.3 pm, c : 488.7 pm, α : 90.000°, β : 90.000°, γ : 90.000°, плотность 20,45 г/см³. тетрагональная β -фаза существует от 278 до 570° (плотность при 313о 19,36 г/см³), выше 577° превращается в γ -фазу, имеющую структуру центрированного куба (плотность при 600° 18 г/см³). Структура ромбического α -Np находится в тесной связи со структурой α -U: её можно вывести путём сильной деформации объёмцентрированной кубической (ОЦК) ячейки. В результате деформации координационное число понижается с 8 до 4 при длине связей 0,260-0,264 нм. Искажённая плотноупакованная решётка β -нептуния имеет, подобно InBi, слоистую структуру. Элементарная ячейка содержит четыре атома металла, кратчайшее расстояние Np-Np 0,276 нм. Наиболее короткая связь Np-Np в γ -Np (ОЦК, структура α -Fe), после экстраполяции данных к комнатной температуре оценивается как 0,297 нм. В **Табл. 9** приведены свойства металлического нептуния и температурные границы устойчивости фаз. Область устойчивости γ -Np уменьшается с увеличением давления. Температура плавления нептуния с ростом давления повышается. Тройная точка β -Np γ -Np – жидкость находится при 725о и 32 кбар. По физическим свойствам металлический нептуний сходен с ураном и плутонием и занимает промежуточное положение между переходными и редкоземельными элементами.

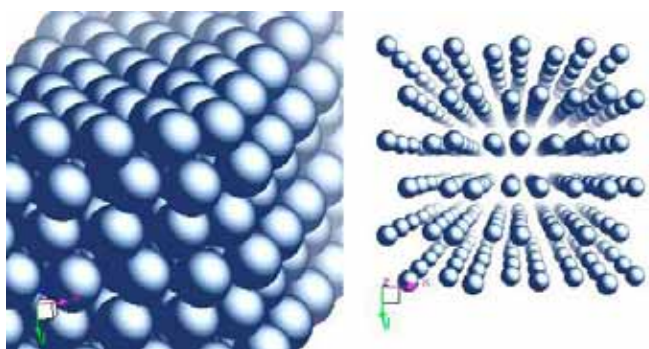


Рис. 5. Кристаллическая структура металлического нептуния.

Металлический нептуний серебристого цвета, ковкий, сравнительно мягкий металл с точкой плавления 637°, $T_{\text{кип}}=3960^\circ$, давление пара $\lg p(\text{бар})=-29610/T+5,10$.

Табл. 9. Свойства металлического нептуния

Фаза	Граница устойчивости, °C	Симметрия	Параметры решетки			Плотность, г/см ³
			a	b	c	
α	Комнатная температура—278	Ромбическая.	4.723	4.887	6.663	20.45 (25°)
β	278—570	Тетрагональная.	4.897	—	3.388	19.36 (313°)
γ	570—640	Кубическая.	3.52	—	—	18.00 (600°)

Табл. 10. Некоторые характеристики металлического нептуния.

Модификация	Граница устойчивости, °C	Симметрия решетки	Пространств. группа	Параметры решетки, Å			Плотность (рентген.) г/см ³	Теплота перехода, кДж/моль
				<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>		
α -Np	< 280	Ромбич.	<i>Rnma</i>	6,663	4,723	4,887	20,45	
β -Np	280–577	Тетрагон.	<i>P42₁</i>	4,897 ^б	–	3,388 ^б	19,36	5,607 ± 0,544
γ -Np	577–637	Кубич.	<i>Im3m</i>	3,518 ^в	–	–	18,06	5,272 ± 0,167
Жидкость ^г	> 637							5,188 ± 0,126

^б При 312 °C.^в При 600 °C.^г Температура кипения 4175 °C.

С сухим воздухом нептуний взаимодействует медленно. Растворяется в 1М соляной кислоте с образованием тетрахлорида, но для полного растворения необходимо добавлять в раствор окислители, например, азотную кислоту. Теплота растворения металлического нептуния в 1,55М соляной кислоте, содержащей небольшие количества гексафторосиликат-иона, равна 165,3 ккал.

Фазовые диаграммы плутоний-нептуний и уран-нептуний достаточно сложны и довольно сильно отличаются друг от друга, однако в обеих системах имеется область полной смешиваемости γ -Np с γ -U и γ -Np с ε -Pu. Наиболее интересная особенность фазовой диаграммы системы нептуний-плутоний состоит в чрезвычайно высокой растворимости нептуния в α - и β -плутонии. В этом отношении нептуний уникален. В системе уран – нептуний в интервале 48-75% Np существует кубическая δ -фаза, изоморфная с уран-плутониевой ζ -фазой и стабильная до 650°.

Восстановлением NpO_2 водородом высокой чистоты при 1300° в присутствии благородных металлов приготовлен ряд интерметаллических соединений с ними. Восстановлением NpF_3 с помощью Al или Be при 1100-1200° получены интерметаллические соединения нептуния: NpAl_2 кубической сингонии, NpAl_3 кубический, NpAl_4 ромбический, NpBe_{13} кубический. Интерметаллические соединения нептуния с алюминием изоструктурны с соответствующими соединениями U-Al. Другие соединения нептуния готовят прямым взаимодействием нептуния с элементами, например, с бором и кадмием.

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/л
Пероксид нептуния (IV)	Пурпурный	2,5 M HNO_3 + 6,5 M H_2O_2 2 M HNO_3 + 4 M H_2O_2 0,8 M HNO_3 + 3 M H_2O_2	12 23 100
$\text{Np}(\text{OH})_4$	Рыжевато-коричневый или коричнево-зеленый	0,8 M NaOH + 0,8 M Na_2SO_4 1 M NaOH + 3 M NaNO_3	2 3—4
NpO_2OH	Бледно-зеленый или фиолетовый	1 M NH_4OH 1 M NaOH 2 M NaOH	180 17 14
$(\text{NH}_4)_2\text{Np}_2\text{O}_7$	Темно-коричневый	1 M NH_4OH + 0,5 M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 6 M NH_4OH + 0,5 M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	25 270
NpF_3	Пурпурный	—	—
NpF_4	Зеленый	—	—
NH_4NpF_5	Светло-зеленый	1 M HF + 0,01 M NH_4F	13
KNp_2F_9	Зеленый	4 M HF + 1 M KF 2 M HF + 0,05 M KF + 0,5 M H_2SO_4	11 1,7
$\text{Np}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$	Зеленый	0,1 M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ + 1 M H_2SO_4 0,1 M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ + 0,8 M HNO_3 0,1 M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ + 2,9 M HNO_3 $7 \cdot 10^{-5}$ M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ + 0,4 M HCl 0,12 M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ + 4 M HClO_4	5000 200 6 10 $1,6 \pm 0,3$
$\text{NaNpO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3$	Розовый	1 M $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ + 1 M $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ + 0,5 M Na_2SO_4 + 0,07 M NaNO_3	100
$\text{Np}(\text{C}_6\text{H}_5\text{AsO}_3)_2$	Зеленоватый	0,1 M $\text{C}_6\text{H}_5\text{AsO}_3\text{H}_2$ + 0,5 M HNO_3	5
$\text{NpO}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{AsO}_3$	»	0,04 M $\text{C}_6\text{H}_5\text{AsO}_3\text{H}_2$ + 0,05 M HNO_3	140
$\text{K}_5\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_3$	—	H_2O 0,2 M K_2CO_3 50%-ный р-р K_2CO_3	10 23 38
$\text{Cs}_5\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_3$	—	H_2O 0,2 M Cs_2CO_3	23 88
$\text{Np}(\text{HPO}_4)_2$	Бледно-зеленый	1 M H_3PO_4 + 1 M HNO_3	56
$[(\text{CH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{N}]_2 \cdot \text{Np}(\text{NO}_3)_6$	—	6—8 M HNO_3	100
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]_2\text{Np}(\text{NO}_3)_6$	—	8 M HNO_3 + 0,4 M $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N} \cdot \text{NO}_3$	5
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]_2\text{Np}(\text{NO}_3)_6$	—	0,5 M HNO_3 + ≥ 5 M $\text{Ca} \cdot (\text{NO}_3)_2$ + 0,4 M $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N} \cdot \text{NO}_3$	0,03
8-Оксихинолилат нептуния (IV)	—	pH 4—5	—
$\text{KNp}(\text{SO}_4)_2$	—	Насыщенный р-р K_2SO_4	—
$\text{K}_2\text{Np}(\text{SO}_4)_3$	—	Насыщенный р-р K_2SO_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 нептунила		2 M HCl	>5
Нитрат нептуния (IV)	Серый	5 M HNO ₃	>300
Нитрат нептуноила	Зеленый	5 M HNO ₃	>50
Нитрат нептунила	—	—	—
Сульфат нептуния (IV)	Вледно-зеленый	1 M H ₂ SO ₄	16
		18 M H ₂ SO ₄	3
Сульфат нептуноила	—	1 M H ₂ SO ₄	>2
Сульфат нептунила	—	1 M H ₂ SO ₄	>50
Перхлорат нептуния (IV)	—	1 M HClO ₄	>1
Перхлорат нептуноила	—	1 M HClO ₄	>2
Перхлорат нептунила	—	1 M HClO ₄	>2
Иодат нептуния (IV) *	Рыжевато-коричневый	1 M HCl + 0,1 M HJO	0,8
		1 M HCl + 1 M KJO ₃	0,08
Фторид нептуноила	—	—	—
Фторид нептунила	Розовый	—	>0,1
Трикарбонатнептунилат калия K ₄ NpO ₂ (CO ₃) ₃	—	H ₂ O	25
		0,2 M K ₂ CO ₃	6
		1 M K ₂ CO ₃	2
		50%-ный р-р K ₂ CO ₃	0,02
Бромид нептуния (III)	Зеленый	—	—
Бромид нептуния (IV)	Красно-коричневый	—	—
Оксалат нептуноила	—	—	>1
Оксалат нептунила	—	—	>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 пространствен- ная группа	$a, \text{\AA}$
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	$Pm\bar{3}m$	4,262
NpBe_{13}	$Fm\bar{3}c$	10,266
NpB_6	$Pm\bar{3}m$	4,113
NpCd_6	CeCd_6	15,614
NpCd_{11}	BaHg_{11}	9,288
NpPd_3	$Pm\bar{3}m$	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	
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.	<i>Pnma</i>	9.91	8.97	5.21	5.00
NpO ₂ F ₂ . .	Розовый.	—	Гексагональная.	—	4.170	—	15.77	6.40
KNp ₂ F ₉ . .	Зеленый.	—	Ромбическая.	<i>Pnma</i>	8.63	7.01	11.43	6.54
NpCl ₃ . . .	Белый.	—216	Гексагональная.	<i>C6₃/m</i>	7.405	—	4.273	5.58
NpCl ₄ . . .	Красно-коричневый.	—273	Тетрагональная.	<i>14/amd</i>	8.25	—	7.46	4.92
α-NpBr ₃ . .	Зеленый.	—174	Гексагональная.	<i>C6₃/m</i>	7.917	—	4.382	6.62
β-NpBr ₃ . .	»	—120	Ромбическая.	<i>Ccmm</i>	12.65	4.11	9.15	6.62
NpJ ₃ . . .	Коричневый.	—	»	<i>Ccmm</i>	14.00	4.29	9.93	6.82
NpO . . .	—	—	Кубическая гранецентриро- ванная.	—	5.00	—	—	13.35
NpO ₂ . . .	Яблочно-зе- леный.	—	Кубическая	Флюорит	5.425	—	—	11.11
Np ₃ O ₈ . . .	Коричневый.	—	»	NaCl	5.004	—	—	—
Np ₂ S ₃ . . .	Черный.	—	Ромбическая.	—	10.3	10.6	3.85	8.9
NpOS . . .	»	—	Тетрагональная.	<i>P4/nmm</i>	3.817	—	6.641	9.71
NpN . . .	»	—	Кубическая.	—	4.887	—	—	14.19
NpC ₂ . . .	Металличе- ский.	—	—	—	—	—	—	—
NpSi ₂ . . .	Металличе- ский.	—	Тетрагональная.	<i>14/amd</i>	3.96	—	13.67	9.03
NaNpO ₂ × ×(CH ₃ COO) ₃	Розовый.	—	Кубическая.	<i>P2, 3</i>	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 $\text{NpH}_{3,7}$.

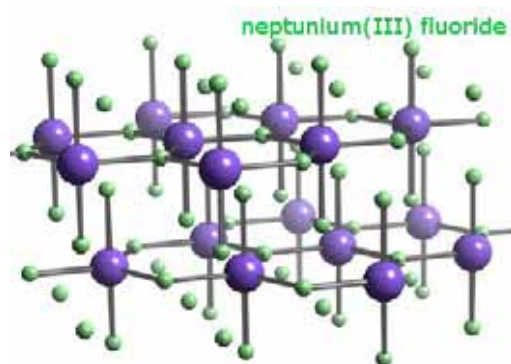


Рис. 6. Кристаллическая структура гидрида нептуния.

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 — с 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.

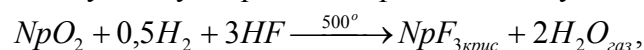
Соединение	Окраска	Симметрия решетки	Параметры решетки, Å или град.			
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	β
NpF ₃	Пурпур.	Тригон.	7,129		7,288	
NpF ₄	Зел.	Моноклин.	12,68	10,66	8,34	126,3
NpF ₅	Голуб.-бел.	Тетрагон.	6,53		4,45	
NpF ₆	Оранж.	Ромбич.	9,909	8,997	5,202	
NpOF ₃	Зел.	Ромбоэдрич.	4,185		15,799	
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	Оранж.	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		
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
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

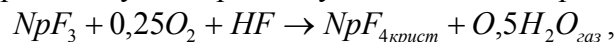
^a Все соединения окрашены в зеленый цвет.

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 изоморфен 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)

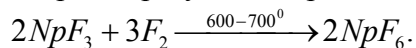
Соединение	Окраска	Симметрия решетки	Параметры решетки, Å или град.			
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	γ гол
CsNpF ₆	Роз.-фиол.	Гексагон.	8,017		8,386	
Rb ₂ NpF ₇	Зел.	Моноклин.	6,26	13,42	8,90	$\beta = 90,0$
Na ₃ NpF ₈	Сирен.	Тетрагон.	5,443		10,837	
KNpO ₂ F ₂		Ромбоэдрич.	6,80			$\alpha = 36,32$
RbNpO ₂ F ₂	Серо-зел.	Ромбоэдрич.	6,814			$\alpha = 36,18$
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 нептуния. Тетрафторид нептуния – светло-зелёные кристаллы, не растворяется в воде, в азотной кислоте при

70°, и органических растворителях кристаллическая структура моноклинная, изоморфен с UF_4 , ThF_4 , PuF_4 , ZrF_4 , CeF_4 . $T_{\text{возг}}=613-816^\circ$. Тетрафторид нептуния восстанавливается при 500° до трифторида нептуния водородом с добавкой фтористого водорода, с F_2 выше 250° образует NpF_6 (в парообразном состоянии бесцветный).

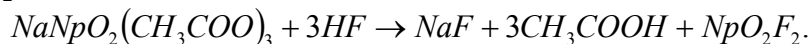
Двойной фторид KNp_2F_9 получается при взаимодействии раствора четырёхвалентного нептуния в 1М растворе HCl , насыщенном сернистым газом, с плавиковой кислотой (4М) в присутствии фторида калия (1М). KNp_2F_9 изоморфен с KUF_9 и с $\text{NH}_4\text{Np}_2\text{F}_9$. При добавлении плавиковой кислоты к нептуну IV в 0,01М растворе фторида аммония получается NH_4NpF_5 . Из кислых растворов эквивалентных количеств La^{3+} и Np^{4+} при прибавлении плавиковой кислоты образуется осадок двойного фторида лантана и нептуния $\text{La}_2\text{NpF}_{10} \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

Оранжевый гексафторид нептуния NpF_6 образуется по реакции



С NpF_6 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 $55,1^\circ$, $T_{\text{пл}}=54,7^\circ$, $T_{\text{кип}}=55,18^\circ$ (в точке кипения разлагается), $\Delta H_{293}^\circ=-1937,2$ кДж/моль, давление пара 27 кПа (273К), 167 кПа (298К). Кристаллическая структура ромбическая. По своей летучести NpF_6 занимает промежуточное положение между UF_6 и PuF_6 . Твёрдый NpF_6 устойчив при комнатной температуре, бурно реагирует с водой.

При действии безводного фтористого водорода на натрийнептунилтриацетат при 325° образуется фторид нептунилы NpO_2F_2 :



neptunium(IV) chloride

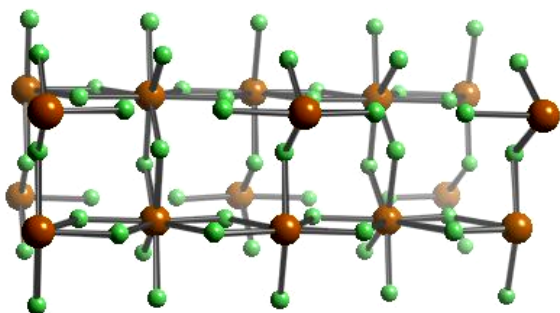
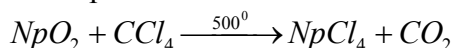


Рис. 7. Кристаллическая структура тетрахлорида нептуния (8 coordinate: dodecahedral).

5.1.3 Хлориды нептуния

Трихлорид нептуния получают восстановлением тетрахлорида нептуния водородом (450°) или аммиаком ($350-400^\circ$). Температура плавления 800° , температура кипения 1527° ; NpCl_3 сублимируется при температуре 750° . При нагреве до 450° во влажном воздухе происходит гидролиз NpCl_3 с образованием оксихлорида нептуния NpOCl тетрагональной формы. Гидролиз может протекать при $450-800^\circ$ до NpO_2 .

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° . NpCl_4 изоморфен с ThCl_4 и UCl_4 , однако более летуч, чем UCl_4 . Из водных солянокислых растворов при давлении 10^{-3} рт. ст. выделяются твёрдые, жёлтого цвета кристаллы, которые весьма гигроскопичны, состава $\text{NpCl}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

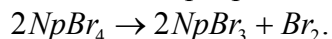
Оксихлорид нептуния (IV) образуется при нагревании тетрахлорида до 450° в вакууме в запаянном капилляре. Кристаллики NpOCl_2 в виде жёлтых игл возгоняются при 550° .

5.1.4 Бромиды и йодиды нептуния

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



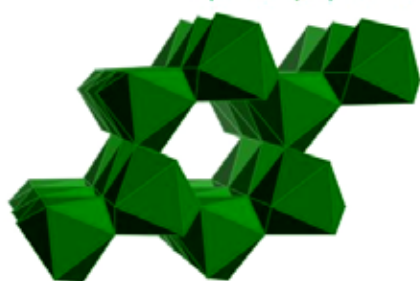
При дальнейшем нагреве до 800° наблюдалась возгонка трёхбромистого нептуния. Трибромид нептуния может быть получен и при термическом разложении тетрабромида нептуния:



Эта реакция протекает при температуре ниже 500° . Температура кипения NpBr_3 1800° .

Трёхйодистый нептуний образуется по реакции, аналогичной реакции образования трибромида нептуния. NpI_3 изоморфен с UI_3 и PuI_3 , возгоняется в высоком вакууме при 800° . Стабилен до 2200° . Температура плавления 970° .

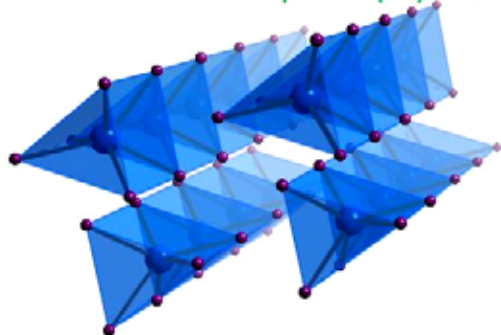
neptunium(III) bromide

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

Четырехбромистый нептуний получается при нагреве диоксида нептуния с избытком трибромида 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 1М раствора HCl 0,1М раствором HJO_3 .

5.1.5 Оксогалогениды нептуния, фтор- и хлорнептунаты

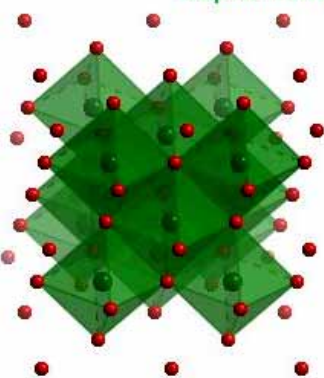
Синтезированы оксогалогениды нептуния: оксодихлорид NpOCl_2 -желто-оранжевые кристаллы с орторомбической решеткой ($a=1,5209$ нм, $b=1,7670$ нм, $c=0,3948$ нм); оксодибромид NpOBr_2 получают при взаимодействии Sb_2O_3 с NpBr_4 при 150°; диоксофторид NpO_2F -кристаллы с тетрагональной решеткой ($a=0,8341$ 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°; диоксодифторид 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 $\text{M} = \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Pb(II)}$; $\text{M}_7[\text{Np}_6\text{F}_{31}]$, 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).

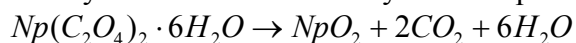
5.2 Оксиды нептуния

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:

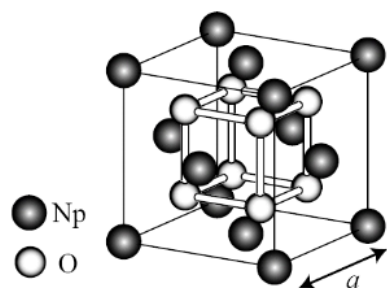


По этому способу получается тёмный оливково-зелёный кристаллический тяжёлый порошок.

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 гранецентрированной 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.

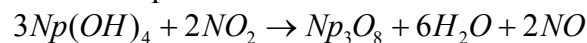
**Рис. 11.** Кристаллическая структура диоксида нептуния.

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 четыреххлористого 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 150° 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.	Pbcn		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	Ромбоэдрич.	R $\bar{3}m$	1	6,245			$\alpha = 35,68$
SrNpO ₄	Ромбоэдрич.	R $\bar{3}m$	1	6,522			$\alpha = 35,66$
BaNpO ₄	Ромбич.	Pbcm	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	Ромбоэдрич.		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 нептунаты

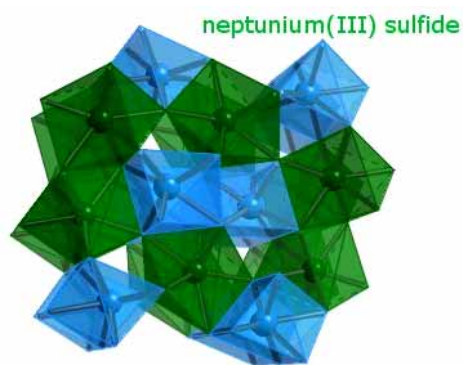
Перекись нептуния осаждается из разбавленных кислых растворов четырёхвалентного нептуния перекисью водорода в виде хлопьевидной массы состава $\text{NpO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Достаточно полное осаждение происходит в случае действия на водный раствор четырёхвалентного нептуния газообразного аммиака или едкого натра.

Если с помощью нитрата натрия (0,5М) восстановить шестивалентный нептуний в азотнокислом растворе (0,5М) до пятивалентного состояния и полученный раствор насытить аммиаком, то выпадает осадок состава $\text{NpO}_2\text{OH} \cdot x\text{H}_2\text{O}$. После растворения осадка в 1М HNO_3 и вторичного переосаждения аммиаком выпадает бледно-зелёный осадок, который после растворения в 2М HNO_3 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 динептуната аммония коричневого цвета $(\text{NH}_4)_2\text{Np}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$, получаемый при действии аммиака на раствор шестивалентного нептуния в 1М растворе HClO_4 . При осаждении едким натром получается коричневый $\text{Na}_2\text{Np}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

5.4 Соединения нептуния с серой

Сесквисульфид нептуния Np_2S_3 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 H_2S в течение 12 час восстанавливается до чёрного NpS_3 (плотность 8,9 г/см³).

**Рис. 13.** Кристаллическая структура динептунитрисульфида, Np_2S_3 .

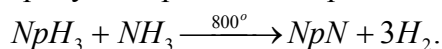
Оксисульфид непутия имеет форму NpOS аналогично оксисульфиду урана UOS в отличие от этого оксисульфид плутония имеет формулу $\text{Pu}_2\text{O}_2\text{S}$. При осаждении четырёхвалентного непутия из горячей серной кислоты получают кристаллический ярко-зелёный осадок гидрата сульфата непутия $\text{Np}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Описан гидрат сульфата непутила(V) $(\text{NpO}_2)_2\text{SO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Гидрат сульфата непутила(VI) $(\text{NpO}_2)_4\text{H}_2\text{O}$ 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

$(\text{NpO}_2)_2\text{SO}_4$ броматом.

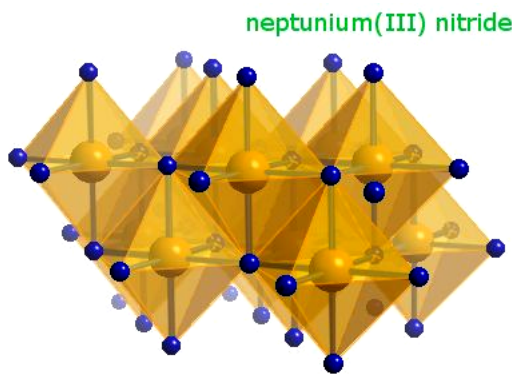
Четырёх- и шестивалентный непутий образуют с сульфатными ионами прочные комплексы, причём тенденция к образованию этих комплексов сильно возрастает в последовательности: $\text{ClO}_4^- < \text{Cl}^- < \text{NO}_3^- < \text{SO}_4^{2-}$.

5.5 Соединения с азотом и фосфором

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



Нитрид непутия – 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 непутия.

Твёрдые нитраты непутия не выделены и известны лишь в виде водных растворов. Нитрат трёхвалентного непутия не удаётся получить ввиду окислительного действия нитратного иона на Np^{3+} . Жёлто-зелёные растворы нитрата непутия (IV) $\text{Np}(\text{NO}_3)_4$ могут быть получены из соответствующей гидроокиси при взаимодействии с азотной кислотой: на холоду эти растворы переходят в зелёно-синие растворы нитрата непутила (V) $\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

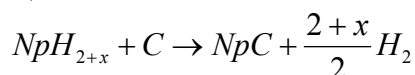
Растворы нитрата непутила (V) могут быть получены: нагреванием раствора нитрата непутия (IV) в азотной кислоте при 90° в течение нескольких минут, растворением NpO_2OH в азотной кислоте, восстановлением растворов соединений непутия (VI) в разбавленной азотной кислоте сернистым ангидридом, перекисью водорода,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

Зелёные растворы нитрата непутила (VI) $\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ получают при растворении динептуната в азотной кислоте. При действии сернистого ангидрида, перекиси водорода, нитрита натрия растворы нитрата непутила легко восстанавливаются до валентного состояния непутия (V).

Фосфид непутия NpP получается при взаимодействии металлического непутия с избытком красного фосфора с избытком красного фосфора при 750° в течение 16 час в запаянном кварцевом сосуде. Фосфид непутия изоморфен с Th_3P_4 . Фосфид непутия NpP не растворяется в воде, но растворим в 6М растворе соляной кислоты. При добавлении фосфорной кислоты к раствору четырёхвалентного непутия в 1М растворе соляной или азотной кислот выделяется гелеобразный труднорастворимый осадок травянисто-зелёного цвета – гидрат двузамещённого фосфата непутия (IV) $\text{Np}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

5.6 Соединения с углеродом и кремнием

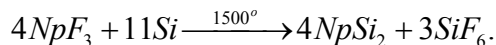
В системе Np-C существует соединение Np_2C_3 и фаза NpC с областью гомогенности $\text{NpC}_{0,82}\text{-NpC}_{0,96}$. Монокарбид непутия получают по реакции:



Кристаллическая структура NpC типа NaCl .

Дикарбид непутия NpC_2 образуется при нагревании двуокиси непутия в графитовом тигле в течение 5 мин при температуре $2660\text{-}2800^\circ$. Реакция металлического непутия 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) – нептунаты. 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 динептуната в хлорной кислоте или путём электролитического окисления NpO_2ClO_4 . Растворы перхлората нептуниа 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. гране-центрированная	0,501	—	—	—
NpO ₂	Зеленовато-коричневый	Кубич. гране-центрированная	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	—

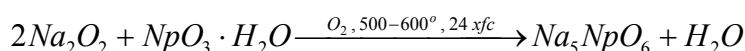
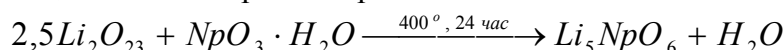
5.7.2 Нептуний (VI)

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.

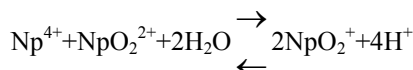
6. ХИМИЯ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ НЕПТУНИЯ

В водных растворах нептуний может существовать в степенях окисления от +3 до +7. На их устойчивость сильное влияние оказывает рН и лиганды. В отсутствие последних нептуний (III) и (IV) существуют в кислых растворах в виде гидратированных ионов Np^{3+} и Np^{4+} . Нептуний (III) и (IV) в присутствии оснований образуют нерастворимые гидроксиды и поэтому не могут существовать в форме гидроксиданионов. Осаждённый из раствора гидроксид Np(III) , быстро окисляется кислородом до соединения Np(IV) . Нептуний (V) и (VI) устойчивы как в кислой, так и в щелочной средах. Нептуний (VII) устойчив только в щелочных растворах; его формой существования является анион $\text{NpO}_4(\text{OH})_2^{3-}$.

По способности к комплексообразованию ионы нептуния располагаются в ряд: $\text{Np}^{4+} \gg \text{NpO}_2^{2+} > \text{Np}^{3+} > \text{NpO}_2^+ > \text{NpO}_2^{3+}$. Ионы нептуния склонны к диспропорционированию в зависимости от кислотности и состава среды, на их хим. поведение в целом влияют продукты радиолиза растворов, образующиеся под действием собственного излучения нептуния.

Установлено, что в водных растворах нептуний может существовать в трёх-, четырёх-, пяти- и шестивалентном состоянии. В **Табл. 15** приведены термохимические данные для ионов нептуния и методы их получения.

Большую роль в химии водных растворов нептуния играют реакции, обратные диспропорционированию Np(V) и Np(IV) . Реакция



Протекает быстро в слабосильных растворах. Ещё быстрее идёт реакция между Np(III) и Np(V)

$$\text{NpO}_2^+ + \text{Np}^{3+} + 4\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Np}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O}$$

Табл. 15. Термохимические данные для ионов нептуния в водных растворах.

Степень окисления	Ион	Цвет	Термохимические данные			Методы получения
			ΔH , ккал. · моль ⁻¹	ΔF , ккал. · моль ⁻¹	ΔS , кал. · моль ⁻¹ · град. ⁻¹	
3+	Np^{3+}	Голубой или пурпурный.	-126.9	-126.3	-37	$\text{Np}^{4+} + \text{H}_2(\text{Pt})$, $\text{Np}^{4+} + e^-$ (Hg катод).
4+	Np^{4+}	Желто-зеленый.	-132.6	-122.7	-84	$\text{Np}^{3+} + \text{O}_2$. Восстановление Np(V) или Np(VI) с помощью: а) $\text{C}_2\text{O}_4^{2-} + \text{Mn}^{2+} + (6 \text{ м. } \text{H}_2\text{SO}_4)$, б) J^- (5 м. HCl), с) SO_2 (1 м. H_2SO_4).
5+	NpO_2^+	Зеленый.	-233.6	-219.0	-4	$\text{Np}^{4+} + \text{HNO}_3$ (горяч.), $\text{Np(VI)} + \text{NH}_2\text{OH}$.
6+	NpO_2^{2+}	Розовый или красный.	-205.5	-192.8	-13	Окисление Np(III) , Np(IV) или Np(V) с помощью Ag^{2+} , Ce(IV) , BrO_3^- .

Реакция между ионами Np(V) и Np(IV) является очень медленной, в области низкой кислотности скорость её обратно пропорциональна второй степени концентрации водородных ионов. В щелочных растворах протекает быстрая реакция:



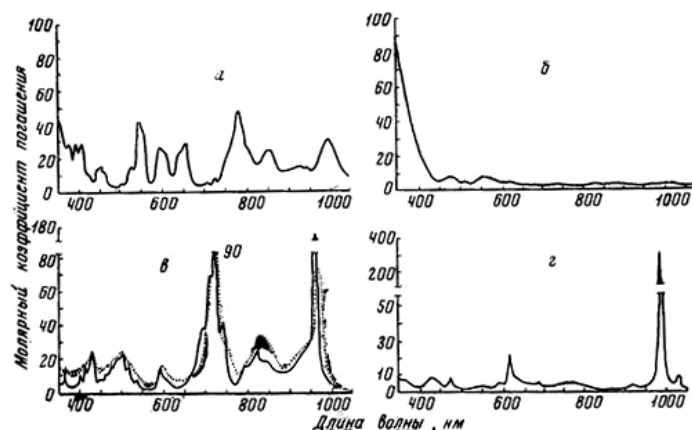
6.1 Окраска и спектры поглощения



Рис. 15. Окраска водных растворов нептуния, в различных состояниях окисления.

Стандартные окислительные потенциалы для Np(IV)/Np(III) 0,155 В, Np(V)/Np(IV) 0,739 В, Np(VI)/Np(V) 1,137 В, Np(VII)/Np(VI) 2,04 В, Np(V)/Np(III) 0,477 В, Np(VI)/Np(III) 0,677 В, Np(VI)/Np(IV) 0,938 В. Для бесконечно разбавленных водных растворов $\text{DH}_{\text{обр}}^0$

(кДж/моль) ионов: $-527,13$ (Np^{3+}), $-556,00$ (Np^{4+}), $-978,12$ (NpO_2^+), $-860,56$ (NpO_2^{2+}). При окислении Np(VI) озонем в щелочной среде образуется Np(VII) . Ионы нептуния в растворе склонны к гидролизу и комплексообразованию. В слабокислых растворах существуют ионы $[\text{Np}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$, $[\text{NpO}_2(\text{H}_2\text{O})_6]^{4+}$ и $[\text{NpO}_2(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Ионы нептуния в растворах имеют характерную окраску: Np^{3+} -фиолетово-голубую или пурпурную, Np^{4+} -желто-зеленую, NpO_2^+ -зелено-голубую, NpO_2^{2+} -розовую или красную и NpO_2^{3+} - Np(VII) -зеленую в щелочных растворах и коричневую в растворе HClO_4 .



Окраска растворов зависит от концентраций нептуния, кислоты и природы аниона. Спектры светопоглощения растворов нептуния приведены на **Рис. 16**.

Рис. 16. Спектры светопоглощения растворов нептуния: а – Np(III) в 1М HCl ; б - Np(VI) в 1М HClO_4 ; в Np(IV) в 1М HCl (сплошная линия) и в 1М H_2SO_4 (пунктирная линия); Np(V) в 1М HCl .

Узкие полосы поглощения в спектрах нептуния полезны для его качественного и количественного определения. Различия в спектрах ионов Np(III) , (IV) и (V) весьма значительны, что позволяет применять спектрофотометрический анализ для определения состава растворов.

6.2 Гидролиз

Ионы нептуния отличаются высокой склонностью к гидролизу и комплексообразованию. Среди них пяти- и шестизарядные катионы нептуния в любой среде склонны взаимодействовать с водой с образованием относительно устойчивых диоксокатионов NpO_2^+ и NpO_2^{2+} , которые относятся к умеренно гидролизующимся катионам. На примере UO_2^{2+} установлено, что диоксокатноны актинидов имеют линейную структуру. Реакция гидролиза происходит при уменьшении кислотности раствора ниже некоторого предела. Она заключается в переносе протона (H^+) от координированной молекулы к молекуле воды, расположенной во внешней сфере. При этом в растворе образуются гидролизованные (гидроксигидратные) ионы

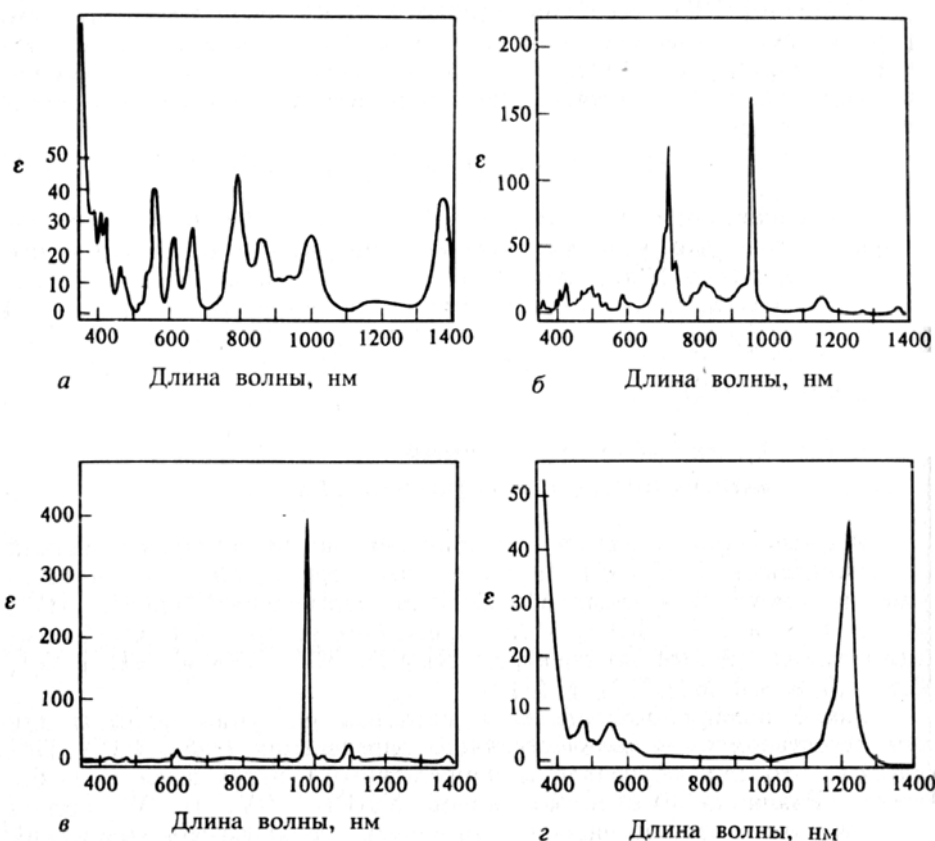
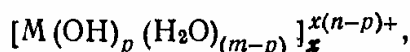
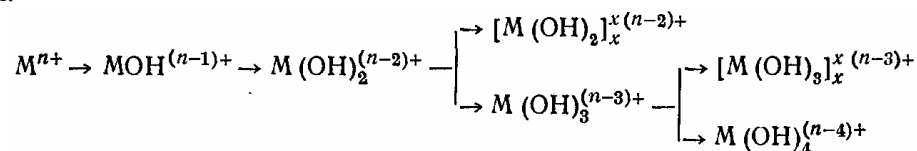


Рис. 17. Спектры поглощения ионов нептуния в 2М HClO_4 , а - Np(III) ; б- Np(IV) ; в – Np(V) ; г - Np(VI) .



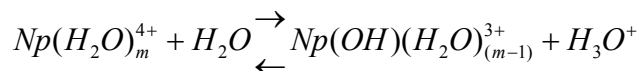
где M^{n+} - Np^{3+} , Np^{4+} , NpO_2^+ или NpO_2^{2+} ; m – степень гидролиза негидролизированных ионов; p – степень гидролиза; x – степень полимеризации.



при этом последовательно увеличивается p и, кроме того, когда p превысит 2, увеличивается степень полимеризации x , как показано на приведённой выше схеме.

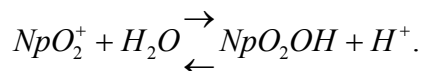
Если степень гидролиза определяется при постоянной температуре кислотностью раствора, то степень полимеризации сильно зависит от общей концентрации ионов M^{n+} в растворе и от времени хранения раствора с момента его приготовления.

$Np(III)$ гидролизуетея в слабощелочной области. В области pH 1-1,8 первая ступень реакции гидролиза нептуния (IV):



Окончательной стадией гидролиза является образование малорастворимой гидроокиси $Np(OH)_4$.

Гидролиз нептуния (V) идёт по реакции



Ион нептуния $Np(VI)$ является более основным, чем уранил-ион. Гидролиз начинается при pH 3,9, а начало осаждения гидроксида – при pH 4,7.

6.3 Комплексообразование

Как известно, гидролиз является частным случаем образования комплексных ионов (ассоциатов катионов с анионами) в растворе. Механизм образования комплексных ионов может быть представлен в виде последовательных реакций вытеснения анионами A^- молекул воды из внутренней сферы гидратированного катиона $M(H_2O)_m$ с образованием сложных форм $MA_p(H_2O)_{m-p}$, которые в общем случае могут быть катионами, нейтральными молекулами и анионами.

Табл. 16. Ионы нептуния в водном растворе.

Состоя- ние окис- ления Np	Ион	Окраска	ΔH° , кДж/моль	ΔG° , кДж/моль	ΔS° , Дж/моль	Способ получения
III	Np^{3+}	Голубая или фиоле- товая	-527,2	-517,1	-179	1) $Np^{4+} + H_2(Pt)$ 2) $Np^{4+} + e^- (Hg\text{-катод})$ 3) $Np^{4+} + Zn$
IV	Np^{4+}	Желто- зеленая	-556,1	-502,9	-389	1) $Np^{3+} + O_2$ 2) Восстановление $Np(V)$ или $Np(VI)$ с: а) $C_2O_4^{2-} + Mn^{2+} (6 \text{ M } H_2SO_4)$ б) $I^- (5 \text{ M } HCl)$ в) $SO_2 (1 \text{ M } H_2SO_4)$
V	NpO_2^+	Зеленая (кислая среда)	-978	-915	-21	1) $Np^{4+} + HNO_3$ (нагрев.) 2) $Np(VI) + NH_2OH$ 3) $Np(VI) + \text{стехиометрич. кол-во } I^-$
V	$NpO_2(OH)_2^-$	Желтая (щелочн. среда)	Желтая			$NpO_2^+ + OH^-$ в растворе $(CH_3)_4NOH$
VI	NpO_2^{2+}	От розовой до красной	-861	-795	-94	Окисление $Np(III)$ $Np(IV)$ или $Np(V)$: а) Ag^{2+} б) $Ce(IV)$ в) BrO_3^- г) OCI^- д) $HClO_4$ (упаривание)
VI	NpO_4^{2-}	Розовая (щелочн. среда)				$NpO_2^{2+} + OH^-$ в растворе $(CH_3)_4NOH$
VII	NpO_5^{3-}	Зеленая (щелочн. среда)				Растворение Li_5NpO_5 в разб. щелочах, анодное окисление $Np(VI)$ в растворе $(CH_3)_4NOH$, $Np(VI) + \text{озон}$
VII	NpO_3^+	Коричнево- красная (кислая среда)				1) Подкисление NpO_5^{3-} с помощью $HClO_4$ 2) Растворение Li_5NpO_6 в разбавленных кислотах

Комплексообразование ионов нептуния и других актинидов широко используется при их разделении и определении. Многие из аналитических методов основаны на различии в комплексообразовании актинидных элементов в разных валентных состояниях. Главное различие сводится к значительному уменьшению склонности к комплексообразованию в следующем ряду их ионов: (M^{6+} , M^{5+}), M^{4+} , MO_2^{2+} , M^{3+} , MO_2^+ . Первые две формы склонны преимущественно к гидролизу. Близость по комплексообразующим свойствам двухзарядных ионов тetravalentных актинидов к ионам M^{4+} объясняется строением диоксокатионов в виде линейной группы, в которой между двумя крупными анионами кислорода находится высокозарядный катион относительно небольшого размера. Поэтому в тех случаях, когда не проявляются пространственные препятствия вследствие особенностей строения лиганда и диоксокатиона, прочность связи с лигандом, приблизившимся «вплотную» к центральному катиону M^{6+} , значительно выше прочности связи этих лигандов с неполяризуемыми, восьмизлектронными катионами щелочноземельных металлов. Этим объясняется также повышенная прочность комплексных соединений катионов MO_2^+ по сравнению с соединениями однозарядных катионов щелочных металлов. При наличии пространственных затруднений, как например при взаимодействии с этилендиаминтетрауксусной кислотой (ЭДТА) и катионитами прочность связи лиганда с катионами MO_2^{2+} становится аномально низкой. Поэтому катионы по ослаблению этой связи могут быть поставлены в ряд: M^{4+} , M^{3+} , MO_2^{2+} и MO_2^+ .

Наибольшей прочностью обладают комплексы комплексом $Np(IV)$, координационное число которого равно 8 (например, оксалатные комплексы). Комплексы $Np(VI)$ и $Np(V)$ значительно менее прочны. Комплексообразование $Np(III)$ не установлено.

При одинаковом валентном состоянии актинидов комплексообразующие свойства их катионов возрастают с увеличением атомного номера элемента, но это изменение менее значительно, чем при изменении валентности элементов. Особенно малы различия в триаде U - Np - Pu, что объясняется близостью размеров их ионов.

Ионы элементов в различных валентных состояниях по их комплексообразующей способности располагаются в ряду: (IV) > (III) > (VI) > (V). Этому ряду не соответствуют величины констант реакций присоединения первого лиганда различной природы, кроме тех случаев, когда вследствие пространственных затруднений значительно ослабляется комплексообразование катионов шестивалентных актинидов при взаимодействии их с ЭДТА. При исследовании комплексных и других соединений нептуния (III) замечено, что на воздухе они быстро окисляются с образованием соединений нептуния (IV). Можно полагать, что по комплексообразующим свойствам Np(III) весьма близок Pu(III) .

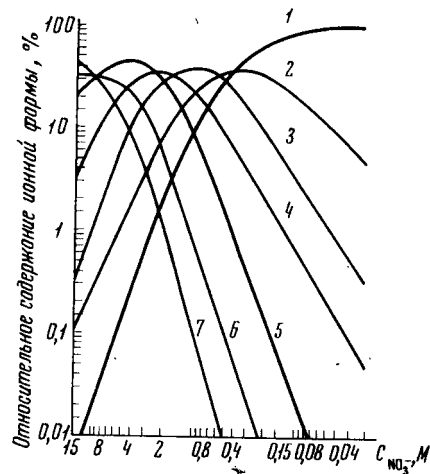


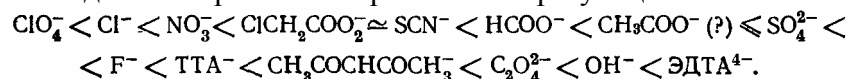
Рис. 18. Ионные формы Np(IV) в растворах HNO_3 : 1 — Np^{4+} ; 2 — NpNO_3^{3+} ; 3 — $\text{Np(NO}_3)_2^{2+}$; 4 — $\text{Np(NO}_3)^{2+}$; 5 — $\text{Np(NO}_3)_4$; 6 — $\text{Np(NO}_3)_5^-$; 7 — $\text{Np(NO}_3)_6^{2-}$.

Молекулы воды в первичной координационной сфере аква-ионов нептуния лабильны. Это проявляется в том, что реакции комплексообразования этих ионов являются диффузионно-контролируемыми.

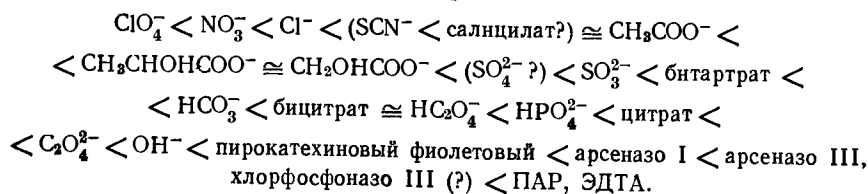
Комплексные и другие соединения нептуния (III) на воздухе быстро окисляются с образованием соединений нептуния (IV). Комплексообразующие свойства Np(III) близки Pu(III) .

Катион Np^{4+} относится к сильным комплексообразователям, для которых в водных растворах весьма характерно состояние ассоциации с большинством анионов. Он образует комплексы с F^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, CH_3COO^- и др. Ассоциации нет только в растворах хлорной кислоты. В водных азотнокислых растворах образуются комплексы с числом анионов больше трех, по крайней мере с четырьмя и шестью.

Сравнение величин констант устойчивости, характеризующих присоединение первого лиганда к Np^{4+} , позволяет расположить лиганды по возрастанию прочности образующихся комплексов в следующий ряд:



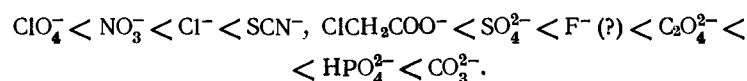
Нептуноил-ион (Np^{5+}) обладает повышенной склонностью к комплексообразованию в растворах по сравнению с другими крупными однозарядными катионами. Анионы по возрастанию прочности образующихся комплексов с Np(V) в ряд:



Имеет место комплексообразование иона NpO_2^+ с анионами винной, лимонной, триоксиглутаровой, салициловой, фталевой, уксусной и этилендиаминтетрауксусной кислот, причём при pH близком к 6, т.е. в области, где начинает проявляться гидролиз NpO_2^+ . При наличии в растворе комплексообразователей устойчивость пентавалентной формы понижается, а четырёх- и пентавалентной формы повышается, так как у большого однозарядного катиона нептуноила тенденция к комплексообразованию мала и происходит диспропорционирование Np(V) с образованием комплексных ионов Np(IV) и Np(VI) . При наличии в растворе восстановителей весь нептуний переходит в четырёхвалентную форму (например, в растворах, содержащих трилон Б). Однако это справедливо для pH 6-6.5. При более высоких pH Np(V) способен образовывать устойчивые комплексные ионы.

Качественно наблюдали взаимодействие Np(VI) с нитрат-ионом в 3,5М HNO_3 .

Np(VI) образует в щелочных средах растворимое окрашенное комплексное соединение с перекисью водорода. Учитывая окислительные свойства перекиси водорода в щелочных средах, можно предположить, что в этом соединении нептуний находится в шестивалентном состоянии. По возрастанию величин констант устойчивости (первой ступени) комплексов Np(VI) анионы можно расположить в следующий ряд:



Нептуний (IV) — тетраоксалат аммония — $(\text{NH}_4)_4[\text{Np}(\text{C}_2\text{O}_4)_4] \cdot (\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ образует тёмно-зелёные кристаллы. При получении оксалатного комплекса нептуния имеет место изменение в цвете растворов: разбавленные растворы имеют розовый цвет, в более концентрированных растворах окраска кажется розовой или зелёной, в зависимости от освещённости. Если медленно закристаллизовывать комплексное соединение, то выделяются кристаллы зелёного цвета, окружающий же раствор имеет розовую окраску. Бледно-зелёный

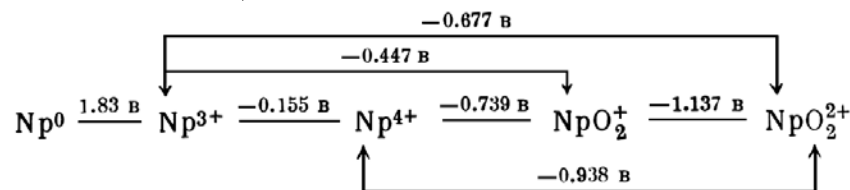
нептоноилоксалат $\text{NpO}_2\text{C}_2\text{O}_4\text{H}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ выделен при обработке 1М солянокислого раствора Np(V) 10%-ным раствором щавелевой кислоты в третичном бутиловом спирте.

Двойной фторид нептуний (IV)-пентафторид аммония - NH_4NpF_5 выделяется в виде ярко-зелёного зернистого осадка при добавлении плавиковой кислоты к раствору Np(IV) в присутствии ионов NH_4^+ .

6.4 Окислительно-восстановительные потенциалы

Поскольку аква-ионы нептуния, за исключением Np(VII) , существуют только в кислых растворах, содержащих комплексообразующий ион, то их стандартные электродные потенциалы приходится определять путём измерения формальных потенциалов либо расчётным путём, исходя из стандартных энтальпий образования и энтропий гидратированных ионов.

Соотношения устойчивости отдельных степеней окисления нептуния устанавливают путём измерения окислительно-восстановительных потенциалов:



Окислительно-восстановительные потенциалы нептуния в 1М растворе соляной кислоты:

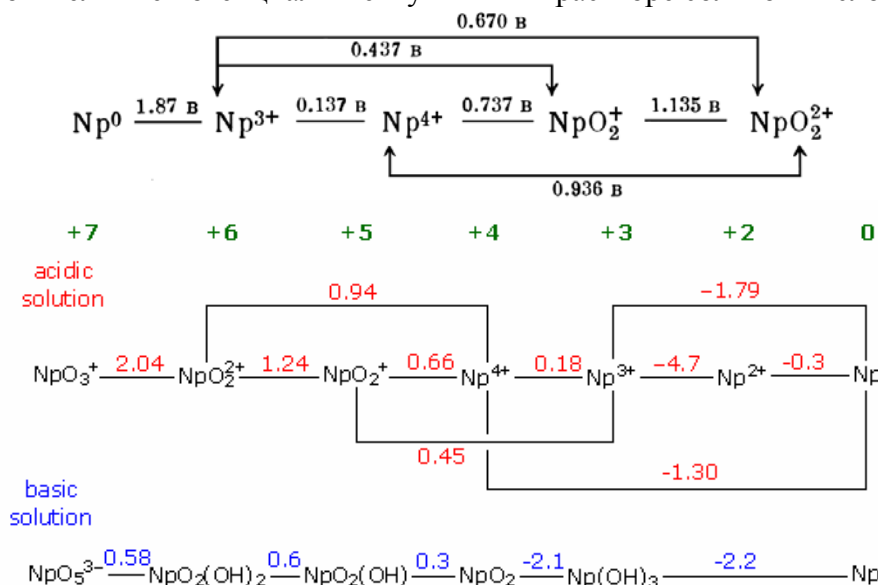


Рис. 17. Стандартные потенциалы ионов нептуния в водных растворах.

Табл. 17. Окислительно-восстановительные потенциалы нептуния в соляной, серной и хлорной кислотах.

Пара	Э.д.с. (25 °C), В			
	1 М <i>HCl</i>	1 М <i>H</i> ₂ <i>SO</i> ₄	1,02 М <i>HNO</i> ₃	1 М <i>HClO</i> ₄
$\text{Np}^{4+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Np}^{3+}$	+0,14	+0,1		+0,155
$\text{NpO}_2^+ + 4\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Np}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,739	+0,99		+0,739
$\text{NpO}_2^{2+} + \text{e}^- \rightarrow \text{NpO}_2^+$	+1,14	+1,084	+1,138	+1,137
$\text{NpO}_3^+ + 2\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{NpO}_2^+ + \text{H}_2\text{O}$				+2,04

Стандартные и формальные электродные потенциалы пар ионов нептуния приведены в Табл. 15. Формальные потенциалы определены в растворах 1 М HClO_4 . Формальные потенциалы, определенные в растворах других кислот (Табл. 17), вследствие комплексообразования ионов нептуния отличаются от величин, характерных для простых гидратированных ионов нептуния. Как видно из Табл. 16, наибольший сдвиг потенциалов в парах с участием Np(IV) наблюдается в серноокислых растворах. Он объясняется образованием прочных комплексов Np^{4+} с ионами SO_4^{2-} .

Табл.18 . Равновесия диспропорционирования ионов нептуния ($[H^+]=1$ моль/л).

Реакция	K
$2\text{Np(IV)} \rightarrow \text{Np(III)} + \text{Np(V)}$	10^{-10}
$3\text{Np(IV)} \rightarrow 2\text{Np(III)} + \text{Np(VI)}$	10^{-27}
$2\text{Np(V)} \rightarrow \text{Np(IV)} + \text{Np(VI)}$	4×10^{-7}

Табл. 19. Стандартные и формальные потенциалы пар ионов нептуния.

Электродный процесс	Стандартные потенциалы, ϕ	Формальные потенциалы в 1 М HClO_4 , ϕ
$\text{Np} = \text{Np}^{3+} + 3\text{e}^-$	-1,856	-1,83
$2\text{Np} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Np}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^-$	-1,420	—
$\text{Np}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{NpO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	-0,962	—
$\text{Np}_2\text{O}_3 + 5\text{H}_2\text{O} = 2\text{Np(OH)}_4 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	-0,928	—
$\text{Np}^{3+} = \text{Np}^{4+} + \text{e}^-$	-0,152	0,155
$\text{Np}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{NpO}_2 + 4\text{H}^+ + \text{e}^-$	0,337	—
$\text{Np}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{Np(OH)}_4 + 4\text{H}^+ + \text{e}^-$	0,391	—
$\text{Np}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{NpO}_2^+ + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	0,451	0,447
$\text{Np(OH)}_4 = \text{NpO}_2^+ + 2\text{H}_2\text{O} + \text{e}^-$	0,530	—
$\text{NpO}_2 = \text{NpO}_2^+ + \text{e}^-$	0,564	—
$\text{Np}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{NpO}_2^+ + 4\text{H}^+ + \text{e}^-$	0,749	0,739
$\text{NpO}_2^+ = \text{NpO}_2^{2+} + \text{e}^-$	1,149	1,137
$2\text{Np(OH)}_4 = \text{Np}_2\text{O}_5 + 3\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	1,219	—
$2\text{NpO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Np}_2\text{O}_5 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	1,253	—
$\text{Np}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{NpO}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	1,310	—
$\text{NpO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{NpO}_3 + 2\text{H}^+ + \text{e}^-$	1,998	—
$\text{Np}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{NpO}_2^{2+} + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^-$	—	0,677
$\text{Np}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{NpO}_2^{2+} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	—	0,938

Следует отметить, что электродные процессы с участием пар ионов $\text{Np(III)}/\text{Np(IV)}$ и $\text{Np(V)}/\text{Np(VI)}$ обратимы, а с участием пар $\text{Np(IV)}/\text{Np(V)}$, $\text{Np(IV)}/\text{Np(VI)}$ и др. необратимы. Окислительно-восстановительные реакции, протекающие с участием первых двух пар, являются более быстрыми, чем реакции с другими парами. Это объясняется тем, что реакции, сопровождающиеся перегруппировками ковалентных связей, проходят более медленно. К таким связям относится связь нептуния с кислородом в диоксокатионах.

Трёхвалентный нептуний неустойчив в солянокислом растворе и быстро переходит в ион Np^{4+} . Переход $\text{Np}^{4+} \rightarrow \text{NpO}_2^+$ протекает весьма медленно. Окислительно-восстановительный потенциал $\text{NpO}_2^+/\text{NpO}_2^{2+}$ имеет достаточно высокую величину, чтобы обусловить постепенное окисление хлоридного иона действием NpO_2^{2+} . Это окисление в горячей соляной кислоте сильно ускоряется. Ион NpO_2^+ является наиболее устойчивым ионом в солянокислом растворе.

Табл. 20. Формальные потенциалы пар ионов нептуния в различных растворах.

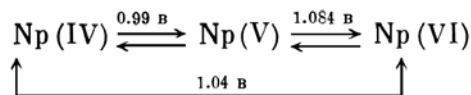
Электродный процесс	Формальные потенциалы, ϕ			
	1 М HCl	1 М H_2SO_4	1 М HNO_3	1 М KOH
$\text{Np(III)} = \text{Np(IV)} + \text{e}^-$	0,14	0,1 *	—	—
$\text{Np(VI)} = \text{Np(V)} + \text{e}^-$	0,737	0,99	—	—
$\text{Np(V)} = \text{Np(VI)} + \text{e}^-$	1,14	1,084	1,138	—
$\text{Np(VI)} = \text{Np(VII)} + \text{e}^-$	$\geq -2,0^{**}$	—	—	0,60

* 0,13 М H_2SO_4 ;** 1—4 М HClO_4 .

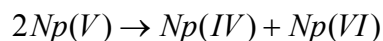
Табл. 21. Термодинамические характеристики перехода одной валентности нептуния в другую.

	ΔH , ккал. · моль ⁻¹	ΔF , ккал. · моль ⁻¹	ΔS , ккал. · моль ⁻¹ · град. ⁻¹
$\text{Np}_{\text{водн.}}^{3+} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Np}_{\text{водн.}}^{4+} + 0.5\text{H}_2$	-5.7	3.58	-31.2
$\text{Np}_{\text{водн.}}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NpO}_2^+ + 3\text{H}^+ + 1.5\text{H}_2$. . .	35.6	17.04	-62.3
$\text{NpO}_2^+ + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{NpO}_2^{2+} + 0.5\text{H}_2$	28.1	26.23	6.4
$3\text{Np}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Np}^{3+} + \text{NpO}_2^{2+} + 4\text{H}^+$	-130	—	—
$2\text{NpO}_2^+ + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{NpO}_2^{2+} + \text{Np}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O}$	-55	—	—
$3\text{NpO}_2^+ + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{NpO}_2^{2+} + \text{Np}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$	-17	—	—

В 1М сернокислом растворе значения окислительно-восстановительных потенциалов нептуния обнаруживают значительные смещения по сравнению с теми значениями, которые проявляются в солянокислом растворе

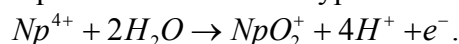


Видно, как переход $\text{Np(V)} \rightarrow \text{Np(IV)}$, так и переход $\text{Np(V)} \rightarrow \text{Np(VI)}$ облегчается в существенной степени, вследствие чего растворы нептуния (V) в серной кислоте легко испытывают реакцию диспропорционирования по схеме



Причина сдвига окислительно-восстановительных потенциалов и находящегося в связи с этим сдвига реакции диспропорционирования пентавалентного нептуния — образование устойчивых сульфатных комплексов четырёх- и шестивалентных соединений нептуния. Значение константы диспропорционирования в 1М растворе соляной кислоты равно при 25° $2,4 \cdot 10^{-2}$; в 1,86 растворе H_2SO_4 константа диспропорционирования равна 0,16.

В азотнокислом растворе соединения трёхвалентного нептуния вследствие окислительного действия нитратного иона существовать не могут, и даже соединения четырёхвалентного нептуния медленно окисляются до соединений пентавалентного нептуния. Значения окислительно-восстановительных потенциалов в азотнокислой среде приближаются к значениям этих потенциалов в солянокислом растворе и поэтому не происходит реакции диспропорционирования. Окислительный потенциал пары $\text{Np(V)} = \text{Np(IV)} + e^-$ в 1М растворе азотной кислоты равен -1,138 В. В азотной кислоте наиболее устойчивым является также ион NpO_2^+ . Переход $\text{Np(IV)} \rightarrow \text{Np(V)}$ проявляет некоторые особенности из-за образования оксикатиона. Поэтому этот процесс в противоположность процессам перехода $\text{Np(III)} \rightarrow \text{Np(IV)}$ и $\text{Np(V)} \rightarrow \text{Np(IV)}$ является необратимым и зависящим от величины pH в соответствии с уравнением



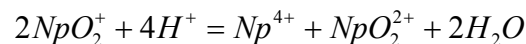
6.5 Действие окислителей и восстановителей

Скорость реакций ионов нептуния с окислителями и восстановителями сильно зависит от кислотности среды и присутствия комплексообразующих веществ.

Табл. 22. Окислительно-восстановительные реакции нептуниевых ионов

Реакция	Реагент	Условия		Скорость реакции
		раствор	температура, °C	
$Np(IV) \rightarrow Np(III)$	Электролиз	—	—	Быстрая.
$Np(IV) \rightarrow Np(V)$	Cl_2	1 м. HCl	75	»
	NO_3^-	HNO_3	25	Очень медленная.
	—	—	100	Умеренная.
	O_2	1 м. H_2SO_4	25	Очень медленная.
	$HClO_4$	—	25	»
$Np(IV) \rightarrow Np(VI)$	—	—	100	Быстрая.
	Ce(IV)	HNO_3, H_2SO_4	25	Очень быстрая.
	$MnO_4^- + H^+$	HNO_3, H_2SO_4	25	»
	Ag^{2+}	1 м. $HClO_4$	25	Мгновенная.
	Fe^{2+}	H_2SO_4	25	Очень быстрая.
$Np(V) \rightarrow Np(VI)$	J^-	5 м. HCl	25	Заканчивается за 40 мин.
	H_2O_2	0.5 м. HNO_3	25	Очень медленная.
	NH_2OH	1 м. H^+	—	»
	NH_2NH_2	1 м. H^+	—	»
	SO_2	H_2SO_4	25	Медленная.
$Np(VI) \rightarrow Np(V)$	Sn^{2+}	HCl	25	Очень медленная.
	Ce(IV)	HNO_3, H_2SO_4	25	Очень быстрая.
	Cl_2	1 м. HCl	75	Очень медленная.
$Np(VI) \rightarrow Np(IV)$	Fe^{2+}	H_2SO_4	25	Быстрая.
	Cl^-	Pt катализатор	25	Очень быстрая.
	NH_2NH_2	1 м. H^+	25	Медленная.
	NH_2OH	1 м. H^+	25	Очень быстрая.
	NO_2^-	1 м. HNO_3	25	»
$Np(VI) \rightarrow Np(V)$	H_2O_2	0.5 м. HNO_3	25	Мгновенная.
	Sn^{2+}	HCl	25	»
	SO_2	H_2SO_4	25	Быстрая.

При высокой кислотности раствора шестивалентный нептуний заметно диспропорционирует, так как реакция



сильно зависит от концентрации кислоты.

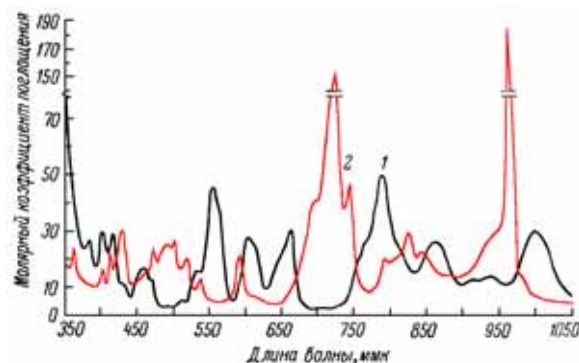
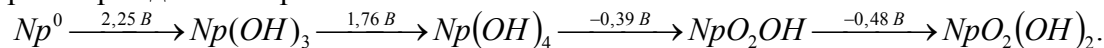


Рис. 19. Спектры поглощения ионов нептуния (III) и нептуния (IV) в 1М $HClO_4$. 1 — нептуний (III); 2 — нептуний (IV).

В кислых растворах, не содержащих комплексообразующих ионов, четырёхвалентный нептуний проявляет малое стремление к комплексообразованию. Существенный интерес представляют значения окислительно-восстановительных потенциалов в щелочных растворах. Для 1М

раствора едкого натра:

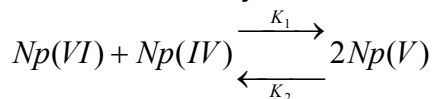


Ионы трёхвалентного нептуния устойчивы в водных растворах. Растворы нептуния (III) могут быть получены восстановлением соединений нептуния высших валентностей на ртутном катоде в 1,5М соляной кислоте в атмосфере азота, предохраняющего от окисления, или при действии водорода в присутствии платиновой черни как катализатора. Спектры поглощения трёхвалентного и четырёхвалентного ионов нептуния в 1М растворе хлорной кислоты представлены на **Рис. 19**. Интенсивные полосы 552,0, 602,0, 661,0 и 787,5 мкм применяются для качественного и количественного анализа нептуния (III).

Восстановление нептуния до трёхвалентного состояния осуществляли ронгалитом (формальдегид-сульфоксидат натрия $NaHSO_2 \cdot CH_2O \cdot 2H_2O$). В 1-1,5 М азотнокислом и солянокислом растворах ронгалит восстанавливает четырёхвалентный нептуний до трёхвалентного состояния. Увеличение содержания восстановителей в растворе благоприятствует восстановлению нептуния до трёхвалентного состояния. Восстановление нептуния в азотнокислых растворах происходит на 70%, а в солянокислых растворах — на 95%.

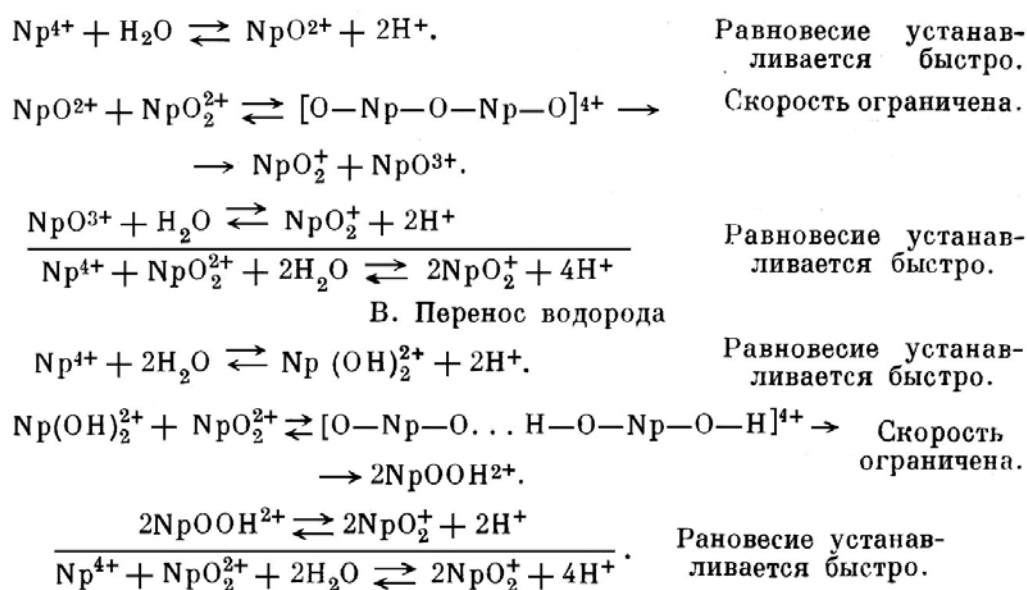
Ион четырёхвалентного нептуния устойчив в водных растворах, но медленно окисляется на воздухе до Np^{2+} . Растворы могут быть получены с помощью ряда методов: в растворе 1М серной кислоты

восстановлением нептуния более высокой валентности гидроксиамином или сернистым ангидридом, в горячем 5М растворе соляной кислоты восстановлением йодидом калия и гидразином. Пятивалентный или шестивалентный нептуний восстанавливают в 0,6М растворе серной кислоты щавелевой кислотой при 75° в присутствии Mn^{3+} SiF_6^{2-} , а в 1М растворе соляной кислоты применяют в качестве восстановителя Sn^{2+} с добавлением Fe^{2+} как катализатора. Для четырёхвалентного нептуния характерными полосами поглощения в 1М хлорной кислоте являются 504,0, 743,0 и 825,0 мкм (Рис. 19). В азотнокислых растворах четырёхвалентный нептуний медленно окисляется нитратными ионами при комнатной температуре, при повышенной температуре образуется раствор пяти- и шестивалентного нептуния. Сильные окислители $Ce(IV)$, $Ag(II)$ окисляют четырёхвалентный нептуний до шестивалентного, однако в дальнейшем происходит реакция восстановления за счёт четырёхвалентного нептуния:



В 1М растворе серной кислоты при 25° константы скорости реакции равны $K_1=2,2$ моль/л, $K_2=0,053$ моль/л.

Окисление нептуния (IV) по реакции $Np(IV)+BrO_3^-=Np(V)$ происходит очень медленно, окисление нептуния (V) по реакции $Np(V)+BrO_3^-=Np(VI)$ протекает очень быстро. Скорость окисления четырёхвалентного состояния увеличивается в присутствии ионов фтора. Реакция $Np(V)+Np(VI) \rightarrow 2Np(V)$ протекает медленно. Возможны следующие механизмы окисления четырёхвалентного нептуния:



Ион пятивалентного нептуния NpO_2^+ стабилен в водных растворах, диспропорционирует только при низких значениях pH. Растворы NpO_2^+ окрашены в зелёный цвет. Пятивалентное состояние нептуния в растворах является наиболее устойчивым. Водные растворы пятивалентного нептуния получить в чистом виде нелегко. Обычно получается смесь ионов нептуния разных валентностей. Можно вначале окислить четырёхвалентный нептуний с помощью бромата калия до шестивалентного состояния, а затем провести процесс восстановления до пятивалентного состояния с помощью хлорида гидроксиламмония. Пятивалентный нептуний можно осадить в виде гидроксида и тем самым отделить от избытка восстановителя. Восстанавливая шестивалентный нептуний ионами двухвалентного олова, получают раствор пятивалентного нептуния с примесью нептуния (IV) и нептуния (VI), которые медленно реагируют с образованием нептуния (V). Восстановление пятивалентного нептуния ионами двухвалентного олова или сернистым ангидридом протекает медленно до шестивалентного состояния с помощью $Ce(IV)$, $Ag(II)$ или BrO_3^- происходит быстро. Спектры поглощения пятивалентного нептуния имеют полосы 428,0 и 617,0 мкм. Шестивалентный нептуний в 0,5М растворе азотной кислоты восстанавливается перекисью водорода до пятивалентного состояния. Для пятивалентного нептуния характерна заметная тенденция к образованию комплексных соединений с оксикислотами, этилентетрауксусная кислота и др. Возможна экстракция пятивалентного нептуния из водных растворов путём извлечения его в виде 1-нитрозо-3-нафталата нептуния метилэтилдкетонем. Экстракция нитрозо-3-нафталата нормальным бутиловым или изоамиловым спиртами при pH 8-11 или виде купфероната нептуния была использована для получения растворов пятивалентного нептуния, не содержащих других веществ.

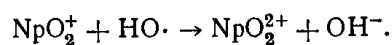
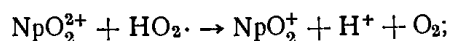
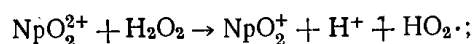
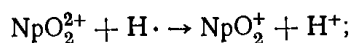
Ион шестивалентного нептуния NpO_2^{2+} довольно устойчив в водных растворах. Его растворы можно получить окислением нептуния, находящегося в низших степенях валентности с помощью $Ce(IV)$ или F^- . Однако нептуний (VI) легко может быть восстановлен. Так, он восстанавливается ионами хлора в горячем растворе 1М соляной кислоты. Водные растворы иона нептуния (VI) окрашены в розовый или красный цвет.

Характерные полосы для нептуния (VI) 476,0 и 557,0 мкм. Нептуний (VI) существует в форме NpO_2^{2+} . Твёрдые соли $\text{NaNpO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3$ и $\text{NaUO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3$ являются изоморфными. В 10М растворе азотной кислоты нептуний находится в шестивалентном состоянии.

Реакции изотопного обмена служат ценным инструментом в исследовании механизма окислительно-восстановительных процессов. Обмен может происходить между двумя оксигенированными (NpO_2^{+} и NpO_2^{2+}) двумя неоксигенированными (Np^{3+} и Np^{4+}) и оксигенированной и неоксигенированной (NpO_2^{+} и Np^{4+}) формами.

6.6 Радиолиз

Известен радиолиз растворов нептуния как под действием собственного излучения, так и других излучений. Нептуний(VI) при хранении раствора восстанавливается до пятивалентного состояния под действием собственного излучения изотопа ^{237}Np . Выход радиолитического восстановления равен 6,4 иона на 100 эВ. По сравнению с другими шестивалентными актинидами Np(IV) имеет значительно меньшую скорость самовосстановления. Восстановление связано со следующими реакциями:

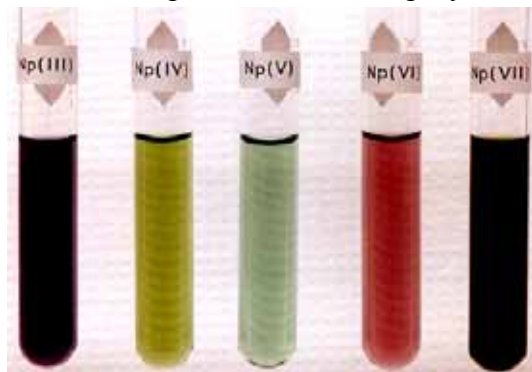


При γ -облучении (^{60}Co) 0,1М раствора Np(VI) 1,1М HClO_4 выход радиолиза составляет 3,4 иона на 100 эВ. При получении ^{239}Np нейтронным облучением солей уранила 80-90% нептуния переходит в четырёхвалентное состояние.

7. АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НЕПТУНИЯ

7.1 Основные аналитические реакции

Основные аналитические реакции нептуния приведены в **Табл. .** Для всех валентных состояний нептуния в водных растворах или в присутствии воды характерно образование соединений с ковалентными связями элемента с кислородом (Np-O), а также с галогенами (Np-Cl, Np- F) или их аналогом роданидом (Np-SCN). Обычно эти связи наиболее прочны для Np^{4+} , далее по прочности связи следуют ионы NpO_2^{2+} , Np^{3+} и наименее прочные связи образуют NpO_2^+ . Как уже упоминалось, вследствие пространственного влияния



структуры реагента Np^{3+} и NpO_2^{2+} могут поменяться местами в ряду, характеризующем прочность связи образующихся соединений.

Рис. 20. Качественный анализ на нептуний – окраска ионов различной валентности нептуния в водном растворе (от +3 до +7):

Np (III) – фиолетовый (как прометий), Np (IV) – желтовато-зелёный, Np(V)-зелёно-голубой, Np (VI) – розовый.

В аналитической практике широко используются реакции № 1, 2, 4, 5, 6, 8, 9, 10, 15, 16 (см. **Табл. 23**). Примерами их являются экстракция одноосновными фосфорорганическими

Табл. 23. Основные аналитические реакции нептуния.

№ п/п	Валентность	Аналитические реакции	Применение в анализе
1	IV	Образование простых связей с кислородом реагента	+
2	VI	То же	+
3	III	» »	—
4	V	» »	+
5	IV, VI, V	Образование циклических связей с двумя и более атомами кислорода реагента	+
6	VI, VI, V	То же, с атомами кислорода и азота реагента	+
7	IV	Образование гидролитических полимеров	—
8	IV	Образование анионных комплексов с нитратом	+
9	IV	То же, с хлоридом	+
10	IV, VI	Комплексообразование с фторидом	+
11	IV, VI	Комплексообразование с другими анионами	—
12	V	Диспропорционирование	—
13	III	Окисление до IV	—
14	IV	То же, до V	—
15	V	То же, до VI	+
16	VI	Восстановление до V	+
17	V	То же, до IV	—
18	IV	То же, до III	—
19	VI	Окисление до VII	—

кислотами (№ 1, 2, 4), цветные реакции с реагентами групп арсеназо, торон, хлорфосфоназо (№ 5), экстракция с тиофенкарбонилтрифторацетоном и купфероном (№ 5), осаждение с 8-оксихинолином № 6), сорбция на анионитах и экстракция аминами (№ 8, 9), растворение двуокиси нептуния в азотной кислоте в присутствии ионов F^- (№ 10), кулонометрическое определение (№15,16), титрование щавелевой кислотой (№ 16). Такие реакции, как № 7 и 12, обычно мешают проведению многих аналитически важных реакций и для аналитических целей пока не использованы. Для аналитических целей перспективна реакция № 11: комплексообразование ионов нептуния с роданидом, сульфатом и др. Реакции № 8 и 9 могут найти новое применение в методах анализа нептуния. Так, например, на их основе можно разработать цветные реакции, аналогичные известным цветным реакциям осаждения для плутония (IV) с бутилпроламином и др. Вероятно, найдет применение для аналитических целей реакция № 19: окисление Np(VI) до Np(VII). Кроме того, для определения нептуния широко применяются методы, основанные на измерении радиоактивности изотопов Np^{239} , Np^{238} , Np^{237} : методы β - и α -счета, γ - и α -спектрометрии, α, γ -совпадений и др. Применяются физические методы: поглощение ядрами мягких γ -квантов с энергией в десятки килоэлектронвольт, рентгенофлуоресценция атомов, поглощение ионами, видимого света и др.

7.2 Выделение и очистка нептуния

Определению нептуния обычно предшествует его отделение от мешающих элементов. С этой целью используются методы осаждения и соосаждения, экстракция, ионообменная хроматография и др.

7.2.1 Осаждение

Для отделения нептуния от катионов щелочных металлов и большинства анионов применяют осаждение его в виде гидроокисей или соосаждение с гидроокисями других элементов и различными уранатами. Однако гидроокись нептуния (V) является малорастворимой лишь при $\text{pH} > 12$. Нептуний (V) в определенных условиях не соосаждается с гидроокисями количественно. Для полноты соосаждения требуется перевести нептуний в четырех- или шестивалентное состояние или использовать трехкратное дробное введение носителя. Для полноты соосаждения требуется перевести нептуний в четырех- или шестивалентное состояние или использовать трехкратное дробное введение носителя. Тогда достигается очистка нептуния от урана в 100-200 раз. От остальных элементов очистка нептуния происходит в значительно меньшей степени. Для предварительной очистки нептуния и других актинидов используют соосаждение их с пероксидами других элементов из слабокислой среды. Наиболее полное осаждение пероксида нептуния происходит из 2,5 М HNO_3 , содержащей 6,5 М H_2O_2 .

Для отделения нептуния от большинства примесей широко используют окислительно-восстановительные циклы, основанные на осаждении фторидов лантана и церия, двойных сульфатов лантана и калия, фосфатов висмута или циркония, двойного ацетата уранила и натрия. С двойным ацетатом уранила и натрия нептуний соосаждается в шестивалентном состоянии, а с остальными коллекторами - в четырехвалентном. В период, когда еще не были разработаны экстракционные методы, широко применялся лантанфторидный метод. С фторидом лантана Np(IV) , соосаждается на 97+2%; соосаждение урана из сернокислых растворов составляет 0,01-0,1%.

При осаждении фторида церия (IV) нептуний отделяется от Am(III) и PЗЭ , так как Ce(IV) , являясь сильным окислителем, быстро переводит нептуний в шестивалентное состояние. Соосаждение с фторидом лантана используют также для разделения валентных форм нептуния. Избирательными носителями для четырехвалентных актинидов являются фосфаты циркония и висмута, иодат тория. Так, из раствора 3М HNO_3 и 0,5 М H_3PO_4 , содержащего 1 мг Zr /мл, Np(IV) , полученный восстановлением с Fe(II) , соосаждается с фосфатом циркония и отделяется от U(VI) , Pu(III) , Am(III) и многих продуктов деления. Для лучшего отделения последних предварительно проводят осаждение фосфата циркония из растворов, в которых нептуний находится в шестивалентном состоянии. Для отделения циркония осадок фосфата, промытый раствором 3М HNO_3 и 0,5М H_3PO_4 , перемешивают с раствором $\text{La(NO}_3)_3$, содержащего 0,1 мг La . После добавления смеси 1М HNO_3 и 1М HF цирконий переходит в раствор, образуя фторидный комплекс, а нептуний захватывается осадком фторида лантана.

Избирательным носителем шестивалентного нептуния является двойной ацетат уранила и натрия. В описанном методе выделения нептуния вначале его восстанавливают и основную массу урана осаждают в виде двойного ацетата. К фильтрату, отделенному от осадка, добавляют аммиак для осаждения оставшегося урана. Этот осадок служит носителем нептуния и некоторых продуктов деления. После растворения осадка диураната в минимальном объеме HNO_3 проводят окисление нептуния. Затем снова осаждают уран в виде двойного ацетата, при этом происходит очистка от оставшихся продуктов деления. Остаток растворяют в разбавленной уксусной кислоте и отделяют уран осаждением в виде 8-оксихинолината.

Метод осаждения плутония в виде оксалатов имеет два варианта: первый основан на различной растворимости оксалатов нептуния (IV) и плутония (III) в растворе оксалата аммония, а второй - на различии в растворимости оксалатов нептуния (V) и плутония (IV) в азотнокислых средах. В обеих методиках выход нептуния достигает 98%, а коэффициенты очистки от плутония составляют 100. Четырехвалентный нептуний может быть соосаждён с сульфатом бария на 99%, а захват Np(VI) составляет 0,3%. Соосаждение Np(IV) связано с образованием двойных солей типа $\text{BaK}_2[\text{Np(SO}_4)_4]$. С сульфатом бария соосаждаются 99% Ce , Th , La и Bi , 80% Sr , 10-20% Nb и Zr ; степень очистки от U(VI) и других актинидов в шестивалентном состоянии составляет 100-300 раз.

Методика очистки ^{239}Np с целью определения его с помощью β -счета или γ -спектрометрии основана на чередовании осаждений в окислительных и восстановительных условиях. Вначале восстанавливают нептуний перекисью водорода и соосаждают Np(IV) с BaSO_4 ; затем, растворив осадок, нептуний окисляют до Np(VI) бихроматом и соосаждают примеси с BaSO_4 ; из полученного маточника снова выделяют нептуний после его восстановления. Методика включает много операций и является весьма трудоемкой. Выход нептуния равен 97%. Коэффициент очистки от большинства продуктов деления и тория составляет 10^3 , а от ^{96}Zr - 250.

Выделить нептуний можно его осаждением органическими реагентами, например, в виде фениларсонатов.

Методы электроосаждения актинидов нашли применение для приготовления препаратов с тонким равномерным слоем радиоактивного вещества, особенно необходимых при проведении α -спектро- и радиометрических измерений. Вследствие большой электроотрицательности актинидов они не могут быть осаждены из водных растворов в виде металлов. Независимо от исходной кислотности растворов электроосаждение их (в том числе и нептуния) происходит после того, как в прикатодной области pH раствора станет равным величине pH осаждения гидроокиси. При электроосаждении обычно не происходит разделения актинидов, они совместно выделяются на катоде в виде тонкой пленки гидроокисей.

7.2.2 Экстракция

Вследствие высокой эффективности методы экстракции нашли широкое применение при отделении актинидов, в том числе нептуния. Чаще всего экстракцию производят из азотнокислых растворов, реже из солянокислых, роданидных и некоторых других. Такие анионы, как сульфат, фторид, фосфат и др., образующие гидрофильные комплексы с катионами актинидов, обычно должны отсутствовать или присутствовать в минимальных количествах, так как они подавляют экстракцию. Нептуний, подобно другим актинидам, может экстрагироваться из азотнокислых растворов в виде различных соединений: 1) молекулярных, недиссоциированных нитратов, сольватированных молекулами нейтрального органического экстрагента; 2) комплексных нитратных анионов, образующих соли с крупными органическими катионами или с катионными формами экстрагентов; 3) солей с органическими кислотами, которые могут быть также сольватированы молекулами органической кислоты - экстрагента; 4) внутрикомплексных соединений с органическими реагентами.

Такие кислородсодержащие растворители, как диэтиловый эфир, гексон и т. п., экстрагируют $Np(IV)$ и $Np(VI)$ в виде соединений первого и второго типа. Трибутилфосфат (ТБФ) и другие нейтральные фосфорорганические соединения экстрагируют нептуний в разных валентных состояниях в виде координационных соединений первого типа (прочных сольватов). Различные алкиламины экстрагируют главным образом $Np(IV)$ в виде соединений второго типа. Алкилфосфорные, алкилфосфиновые и другие органические кислоты, как, например, ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота (ДЭГФК), образуют с ионами нептуния соединения третьего типа. Разнообразные хелатообразующие реагенты (купферон, теноилтрифторацетон (ТТА) и другие) образуют соединения четвертого типа, которые растворимы в таких малополярных растворителях, как бензол и хлороформ.

Экстракция нептуния определяется его валентным состоянием: в большинстве случаев, коэффициент распределения падает в ряду: $Np(IV) > Np(VI) > Np(V) > Np(III)$. Коэффициенты распределения актинидов в одинаковом валентностном состоянии и одинаковых условиях экстракции обычно близки. В то же время с возрастанием атомного номера они увеличиваются. По сравнению с $Pu(IV)$ данные по экстракции $Np(IV)$ иногда значительно занижены вследствие его окисления. В **Табл. 24** приведены данные, характеризующие экстракцию нептуния в различных валентных состояниях.

Табл. 24. Коэффициенты распределения нептуния в различных валентных состояниях.

Органическая фаза	Водная фаза	Коэффициент распределения				
		$Np(III)$	$Np(IV)$	$Np(V)$	$Np(VI)$	$Pu(IV)$
Диэтиловый эфир	1 М HNO_3 , насыщенная NH_4NO_3	—	0,1	10^{-3}	4,6	0,5
Гексон	6 М HNO_3	—	0,3	10^{-3}	3,5	10
	0,5 М HNO_3 + 1 М $Al(NO_3)_3$	—	1	10^{-3}	3	1,3
Три-н-бутилфосфат (19%-ный раствор в керосине)	4 М HNO_3	—	3	0,1	11	12
Трилауриламмин (10%-ный раствор в ксилоле)	2 М HNO_3	10^{-3}	35	0,03	1,5	140
Теноилтрифторацетон 0,5 М раствор в ксилоле	1 М HNO_3	10^{-6}	10^4	10^{-4}	10^{-3}	10^4
Ди-(2-этилгексил) фосфорная кислота (0,1 М раствор в углеводородах)	2 М HNO_3	0,01	10^4	0,1	14	—

Реакции экстракции являются частным случаем комплексообразования. Как было отмечено выше, к комплексообразованию наиболее склонны четырехзарядные ионы актинидов. В то же время из экспериментальных данных по экстракции эфиром и гексоном из слабокислых растворов видно, что при этом лучше экстрагируются шести-, а не четырехвалентные формы. Эти наблюдения подтверждают предположение о различных механизмах экстракции этих ионов при низкой кислотности водных растворов.

Исследования спектров светопоглощения растворов уранилнитрата в эфирах и кетонах показали, что с увеличением кислотности водной фазы механизм экстракции шестивалентных актинидов изменяется от сольватного (экстракция недиссоциированных нитратов) к оиевому (экстракция нитратных анионных комплексов). В последнем случае, а также при экстракции солей с органическими кислотами изменение коэффициентов распределения нептуния соответствует изменению комплексобразующих свойств в ряду: $\text{Np(IV)} > \text{Np(VI)} > \text{Np(V)}$. При экстракции эфирами и кетонами из слабокислых растворов положение валентных форм в ряду изменяется: $\text{Np(VI)} > \text{Np(IV)} \gg \text{Np(V)}$.

№ п/п	Экстрагент	Концентрация HNO_3 , М	$\lg K_s^*$
1	0,3 М ТОА	2–10	6,95±0,1
2	0,003–0,9 М ТОА	4	
3	0,01–0,6 М ТОА	8	
4	0,1 М ТОА	0,1**	7,2±0,3
5	0,3 М ТОА	0,6–5	7,5±0,5
6	0,058–0,46 М ТОА	0,2–10	7,3±0,3
7	0,3 М ТАА***	0,03–2	7,9±0,2
8	0,3 М ТДА	0,6–5	7,3±0,5
9	0,3 М ТИОА	1–8	7,0±0,06
10	0,08–0,25 М ТИОА	0,1–12	7,0±0,2
11	0,5 М ТБФ	1–10	4,9±0,3
12	3,6 М ТБФ	0,5–10	

Табл. 21. Константы экстракции Np(IV) растворами аминов и ТБФ в ксилоле.

Следует отметить, что из-за близости окислительно-восстановительных потенциалов разных пар ионов нептуния поведение элемента при экстракции необязательно однозначно будет определяться его валентностью в исходном растворе, особенно в условиях, когда велики значения константы скорости и константы равновесия реакции диспропорционирования. При длительном контакте с различными экстрагентами возможен переход слабо экстрагируемого Np(V) в другую, хорошо экстрагируемую валентную форму. Этот процесс может помешать

количественному выходу Np(V) при экстракционном отделении от U(VI) и Pu(IV) . Благоприятным является то обстоятельство, что диспропорционирование Np(V) существенно замедляется при низких его концентрациях.

В практике аналитического определения нептуния наиболее широкое применение нашли следующие экстракционные приемы:

1) экстракция Np(IV) нейтральными фосфорорганическими соединениями (трибутилфосфат, диизоамиловый эфир метилфосфоновой кислоты), аминами (триоктиламин (ТОА), триалкиамина (ТАА), триизоактиламин (ТИОА), трилауриламмин, 4-Метил-м-фенилендиамин 2,4-Диаминотолуол 2,4-(ТДА) и хелатообразующими реагентами (тиофенкарбонилтрифторацетон или теноилтрифторацетон, ТТА) с целью отделения нептуния от большинства элементов, не экстрагирующихся в выбранных условиях;

2) экстракция Np(VI) нейтральными фосфорорганическими соединениями; 3) экстракция из раствора нептуния (V) примесей: прежде всего Th, Zr, Pu(IV) и U(VI) , частично трехвалентных РЗЭ, Am и Cm, нейтральными фосфорорганическими соединениями (трибутилфосфат, ТБФ; диизоамилметилфосфонат, ДАМФ), фосфорорганическими кислотами (ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота, Д2ЭГФК) или растворами хелатообразующих реагентов (ТТА), а также Fe(III) в виде роданидных комплексов с изоамиловым спиртом. Обычно с помощью третьего приема производят дополнительную тонкую очистку нептуния от некоторых примесей, наиболее сильно мешающих анализу.

Табл. 26. Константы экстракции ионов нептуния

Равновесная реакция	Состав водной фазы	Экстрагент (М)	Растворитель	lg K _э
$[\text{Np}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_{\text{водн}} + 2[\text{TOAHNO}_3]_{\text{орг}} \rightleftharpoons \rightleftharpoons [(\text{TOAH})_2\text{Np}(\text{NO}_3)_6]_{\text{орг}} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,1—10 М HNO ₃ 0,1 М HNO ₃ , 1—4 М NaNO ₃ 2—10 М HNO ₃	ТОА (0,06—0,5) ТОА (0,1) ТОА (0,003—0,9)	Ксилол » »	7,15±0,07 7,2±0,3 6,95±0,1
$[\text{Np}^{4+} + 4\text{NO}_3^+]_{\text{водн}} + 2[\text{TOAHNO}_3]_{\text{орг}} \rightleftharpoons \rightleftharpoons [(\text{TOAH})_2\text{Np}(\text{NO}_3)_6]_{\text{орг}}$	0,1 М HNO ₃	ТОА	Ксилол	7,1±0,2 3,5
$[\text{Np}^{4+} \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{NO}_3^-]_{\text{водн}} + 2[\text{TOAHNO}_3]_{\text{орг}} \rightleftharpoons \rightleftharpoons [(\text{TOAH})_2\text{Np}(\text{NO}_3)_6]_{\text{орг}} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,1 М — 10 М HNO ₃	»	»	7
$[\text{Np}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_{\text{водн}} + 2[\text{ТIOAHNO}_3]_{\text{орг}} \rightleftharpoons \rightleftharpoons [(\text{ТIOAH})_2\text{Np}(\text{NO}_3)_6]_{\text{орг}} + 2\text{H}_2\text{O}$	1—8 М HNO ₃	ТIOА (0,3)	»	7,0±0,06
$[\text{Np}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_{\text{водн}} + 2[\text{ТААНNO}_3]_{\text{орг}} \rightleftharpoons \rightleftharpoons [(\text{ТААН})_2\text{Np}(\text{NO}_3)_6]_{\text{орг}} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,03—2 М HNO ₃	ТАА (0,3)	Полиал- килбензол	7,9±0,2
$[\text{Np}^{4+}]_{\text{водн}} + 4[\text{H}_2(\text{Д2ЭГФК})_2]_{\text{орг}} \rightleftharpoons \rightleftharpoons \{\text{Np}[\text{H}(\text{Д2ЭГФК})_2]_4\}_{\text{орг}} + 4[\text{H}^+]_{\text{водн}}$	0,5 М HCl	Д2ЭГФК (0,2)	Толуол	5,3
$[\text{NpO}_2^{2+}]_{\text{водн}} + 2[\text{H}_2(\text{Д2ЭГФК})_2]_{\text{орг}} \rightleftharpoons \rightleftharpoons \{\text{NpO}_2[\text{H}(\text{Д2ЭГФК})_2]_2\}_{\text{орг}} + 2[\text{H}^+]_{\text{водн}}$	0,5 М HClO ₄	Д2ЭГФК (0,15)	»	4,3

7.2.3 Хроматографическое отделение нептуния

Для отделения нептуния используют катионообменную, анионообменную и распределительную хроматографии, в том числе распределительную хроматографию с «обращенными фазами», которую называют также экстракционной хроматографией. Описано поведение нептуния (VI) при сорбции на неорганических сорбентах.

В хроматографии высокая эффективность разделения элементов достигается за счет применения селективного адсорбента или состава раствора, благоприятствующего селективной адсорбции или десорбции. Многократное повторение процессов сорбции и десорбции по мере промывания адсорбента и движения хроматографических полос по колонке позволяет эффективно разделять элементы даже при очень небольших различиях в их коэффициентах распределения. При использовании селективного адсорбента хроматографию проводят фронтальным способом, который является самым высокопроизводительным. В других случаях разделение проводят способами элюативной или вытеснительной хроматографии.

Пригодность ионитов для целей выделения и отделения нептуния или других элементов определяется величинами емкости и коэффициентов их распределения. В ионообменной хроматографии коэффициент распределения определяют как отношение равновесных количеств элемента, поглощенных 1 г ионита и оставшихся в 1 мл раствора. Отношение коэффициентов распределения (фактор разделения) определяет возможность разделения ионов в данных условиях. От величины фактора разделения зависит необходимая длина промывной зоны хроматографической колонки. Емкость ионита определяется числом миллиграммов-эквивалентов элемента, поглощенных 1 г ионита.

Методы распределительной и экстракционной хроматографии основаны на использовании процессов экстракции. При этом одна из двух несмешивающихся жидких фаз удерживается на твердом, иногда пористом инертном носителе. В качестве последнего используют силикагель, бумагу и бумажную массу, песок, стружку фторопласта и др. На носителе удерживают или водную, или органическую фазы. В последнем случае носитель гидрофобизируют. Фаза, которая используется для промывания колонки, предварительно насыщается неподвижной фазой. В экстракционной хроматографии, в отличие от экстракции, органическая фаза фиксируется на носителе обычно в неразбавленном виде, а хелатообразующие реагенты - в твердом виде.

Нептуний, как и другие актиниды, во всех валентных состояниях способен сорбироваться на **катионитах** из растворов разбавленных минеральных кислот. Чаще всего используют катиониты с сильнокислотными активными сульфогруппами (КУ-1, КУ-2, дауэкс-50, амберлит IR-120 и др.). Селективность сорбции на катионитах невелика, поэтому разделение с их помощью достигается при элюировании специально подобранными растворами комплексообразующих реагентов. Как известно, относительная величина сорбции актинидов в различных валентных состояниях снижается в следующем ряду: IV > III > VI > V. Нептуний (VI) легко восстанавливается смолами до пятивалентного состояния.

Изменение относительной величины сорбции на катионите дауэкс-50 иллюстрируется данными **Табл.** при концентрации 3,2 М HCl. В этой таблице показаны также изменения объема элюента, используемого для вымывания различных ионов нептуния и плутония, в зависимости от концентрации кислоты.

Табл. 27. Вымывание нептуния и плутония растворами HCl с катионита дауэкс-50.

Концентрация HCl, М	Объем элюента, мл					
	Np(VI)	Pu(VI)	Np(V)	Np(IV)	Pu(IV)	Pu(III)
3,20	10,1	8,2	2,6	1000	1000	102
6,2	—	2,8	2,0	100	70	27
9,3	—	2,0	2,0	16	7	20
12,2	—	2,0	2,0	8	7	12

Сорбцию на катионите часто используют для очистки 0,3-1 М азотнокислых растворов нептуния (V). При этом он остается в фильтрате, а большинство прочих элементов поглощается катионитом.

Концентрация HNO ₃ , М	Коэффициент распределения	Концентрация Ca(NO ₃) ₂ , М *	Коэффициент распределения
3	80	1	60
4	200	2	400
5	400	2,5	1 500
6	1000	3	6 000
7,5	3000	3,5	18 000
8,5	2500	3,2	55 000
10	1100	4,7	90 000
11	700	5,2	120 000
12	300	6	180 000
14	50		

Табл. 28. Коэффициенты распределения Np(IV) между анионитом дауэкс-1 и нитратными растворами.

При отделении нептуния чаще применяют **анионообменный метод** вследствие его большей селективности по сравнению с катионным обменом. Анионные комплексы нептуния, образуемые с нитрат- и хлорид-ионами, хорошо сорбируются на анионитах дауэкс-1, дауэкс-2, АМ, АВ-17 и др. Подобно другим актинидам, сорбция нептуния падает в ряду Np (IV) >

Np (VI) > Np (III) > Np (V), который соответствует ряду ослабления комплексообразующих свойств ионов актинидов. Пяти- и трехвалентные актиниды, кроме Pa (V), практически не сорбируются анионитами при любой концентрации HCl. Нептуний (VI) сорбируется из растворов 6М HCl, а нептуний (IV) - из 4 М HCl. Исходя из близости свойств Np (III) и Am (III), можно предположить, что Np (III) должен сорбироваться на анионитах из 20 М растворов LiCl. Добавление в солянокислые растворы этанола приводят к увеличению коэффициента распределения Np (V): при сорбции на анионите леватит М-500 из 2-8 М HCl он равен 1 (максимальное значение равно 6 из 1,3М HCl, а в 80%-ном спирте он достигает максимального значения 16 в 5М HCl).

С помощью анионного обмена осуществляют тонкую очистку нептуния. В типичной методике сочетается отделение нептуния от посторонних металлов с помощью нитратного элюирования и отделение от других актиноидов с помощью хлоридного элюирования, а также замена нитратной среды на хлоридную.

Аппаратура. Анионообменную колонку из стекла (длина 60 см, диаметр 15 см, площадь поперечного сечения 180 см²), заканчивающуюся фланцами PVC, заполняют 10 л смолы дауэкс 1Х4, 50-100 меш (400- 1600 отв./см²), в нитратной форме.

Подготовка к работе. Промывают колонку смесью 6,5 М HNO₃ + 0,1 М FeSCN₄ + 0,1 М гидразин в количестве, равном двум объемам пустой колонки (V).

Проведение эксперимента. 200 г очищаемого NpO₂ выдерживают в 2 л конц. HNO₃ + 0,1 М HF при 100° в течение 2 ч. Обработку повторяют три раза, используя такие же количества свежей кислоты, до полного растворения вещества. Разбавляют раствор дистиллированной водой до концентрации ионов H⁺ 6,5 моль/л. Чтобы перевести нептуний в состояние Np⁴⁺, а плутоний — в Pu³⁺, прибавляют гидразин и FeSO₄ и доводят их концентрации до 0,1 М. Гидразин следует добавлять в первую очередь, он разрушает присутствующий в растворе NO₂, который снижает восстановительную способность Fe²⁺.

Приготовленный раствор пропускают через колонку со скоростью 0,3 мл/(мин·см²) (10 мг Np/(мг·см²)). Колонку промывают последовательно смесью 6,5 М HNO₃ + 0,1 М FeSO₄ + 0,1 М N₂H₄ (объем равен 5V), раствором 6,5 М HNO₃ + 0,1 М N₂H₄ (также 5V), а затем смесью концентрированной HCl + 0,1 М NH₃ОНCl (4V), чтобы перевести адсорбированный на смоле нитратный комплекс нептуния в хлоридный. Восстанавливают оставшийся Pu⁴⁺ до Pu³⁺, пропуская 2V смеси конц. HCl + 0,1 М HI, Pu³⁺ элюируют раствором конц. HCl + 0,1 М NH₃ОНCl (объем 6V). Нептуний вымывают из колонки 5 М HCl (3V). После этого подготавливают колонку для повторного пропускания раствора, содержащего Cl⁻, для чего смывают со смолы уран одним объемом воды и переводят смолу в соответствующую форму с помощью смеси конц. HCl + 0,1 М HI. К первой фракции, содержащей нептуний, добавляют LiCl и доводят концентрацию Cl⁻ до 10,5 М, а концентрацию HI — до 0,1 М. Этот раствор снова пропускают через колонку со скоростью 1,5 мл/(мин·см²) (10 мг Np/(мг·см²)), промывают смесью конц. HCl + 0,1 М NH₃ОНCl (10V) и элюируют нептуний 5 М HCl. Из раствора осаждают нептуний щавелевой кислотой в виде оксалата и прокалывают его сначала в течение 6 ч при 600°, а затем 6 ч при 700°C. Содержание нептуния определяют спектроскопически (искровой разряд) или путем измерения полного числа α-частиц, испускаемых препаратом.

Существует метод глубокой очистки ²³⁷Np и ²³⁹Pu от Am, U, Fe, Al и др., основанный на **распределительной хроматографии** U (VI), Np(IV) и Pu(III) в системе диэтиловый эфир - раствор 0,5 М

HNO_3 , насыщенный NH_4NO_3 и содержащий 0,1 М сульфата железа (II). Коэффициент очистки нептуния от плутония достигает 2000. Повторная очистка нептуния тем же способом позволяет получить продукт, не содержащий даже следов плутония.

Выделение нептуния из облученного урана можно осуществить методом распределительной хроматографии с обращенными фазами (экстракционной хроматографии), с использованием в качестве экстрагентов ТБФ, ТОА и ТЛА. Органическую фазу удерживают гидрофобизированными носителями, порошком диатомита и кизельгуром, обработанными парами дихлордиметилсилана, бумагой и полифторэтиленом.

Описан метод разделения нептуния и плутония, основанный на различной летучести их галогенидов. При 600° тетрагидрид нептуния более летуч, чем тригидрид плутония. Галогениды получаются действием CCl_4 на смесь двуокисей или оксалатов при 650° ; при этом нептуний собирается в конденсате возгонов. Коэффициент очистки нептуния (первоначально содержащего 4% Pu от плутония равен $3 \cdot 10^3$; выход нептуния равен 96%. С целью отделения нептуния от осколочных элементов - Ge, As, Se, Br, Tc, Ru, Sn, Sb, J, Xe и Kг, образующих летучие соединения, - пробы выпаривали почти досуха и обрабатывали разными кислотами. Гексафторид нептуния по своей летучести близок аналогичным соединениям урана и плутония (несколько уступает первому и превосходит второе). Фториды многих других элементов отличаются значительно меньшей летучестью. Вероятно, при использовании летучести гексафторида нептуний легко может быть отделён от многих элементов, кроме урана и плутония.

Из сравнения различных методов отделения нептуния следует, что экстракционные и хроматографические методы значительно более эффективны, чем методы осаждения. Последние характеризуются небольшой продолжительностью и используются в основном для концентрирования нептуния и отделения его от мешающих анионов. Отделение нептуния от ионов Cl^- , NO_3^- и ClO_4^- проводят осаждением Np(IV) и Np(VI) аммиаком или соосаждением с диуранатом аммония. Для отделения от сульфат-, оксалат-, тартрат-, ЭДТА-ионов и др. применяют осаждение щелочью. Экстракционные методы характеризуются высокими коэффициентами очистки от некоторых элементов, большой скоростью выполнения, но они не универсальны и малопригодны для концентрирования нептуния. Сочетание различных экстракционных методов позволяет достигнуть эффективного разделения с наибольшими коэффициентами очистки от основных мешающих элементов. Для отделения нептуния от Fe, Cr, Al, PЗЭ, Ca, Na и других элементов используют экстракцию Np(IV) аминами или с ТТА, экстракцию Np(VI) с ТБФ или ДАМФ. Для отделения от Рн и U применяют экстракцию Np(IV) с ТТА или экстракцию Pu и U с ДАМФ или ДЭГФК в присутствии Np(V) . Если очистка экстракцией диизоамиловым эфиром метилфосфиновой кислоты недостаточна, то предварительно проводят экстракцию Np(IV) аминами. С целью отделения от урана применяют экстракцию с ДАМФ из солянокислой среды. Отделение Np(V) от U, Pu, Zr, PЗЭ, Th и Fe проводят экстракцией последних с ДАМФ из роданидных растворов. Методы хроматографии позволяют отделить нептуний за одну операцию от большего числа элементов и достичь очень высоких коэффициентов очистки. Однако они трудоемки в исполнении и довольно продолжительны. Однако следует заметить, что возможности их пока далеко не исчерпаны, и они могут быть значительно улучшены.

7.3 Определение нептуния

Аналитическому определению нептуния обычно предшествует его концентрирование, выделение и очистка. Чаще всего для количественного определения нептуния используют радио-метрические и спектрофотометрические методы.

7.3.1 Радиометрические методы

Радиометрические методы являются главными для идентификации и количественного определения нептуния. Это более чувствительные методы, чем химические и спектральные методы. Для определения ^{237}Np наиболее подходящей является α -радиометрия, а для измерения ^{239}Np используется γ -спектроскопия.

Удельная α -активность ^{237}Np составляет 1540 α -частиц/(мкг•мин). Определение ^{239}Np и ^{238}Np проводят изменением β -активности (чувствительность 37 Бк) или γ -излучения (чувствительность $3,7 \cdot 10^4$ Бк) с энергией соотв. 100 и 1000 кэВ. В отсутствие мешающих α -излучателей (таких как ^{239}Pu и ^{241}Am) ^{237}Np может быть определён с помощью пропорционального счётчика. Чувствительность радиоактивационного определения ^{237}Np (по γ -линии ^{238}Np) 10^{-3} мкг. Приготовление α -активных препаратов осуществляют несколькими способами: выпариванием, электролитическим осаждением, распылением раствора в электрическом поле и др.

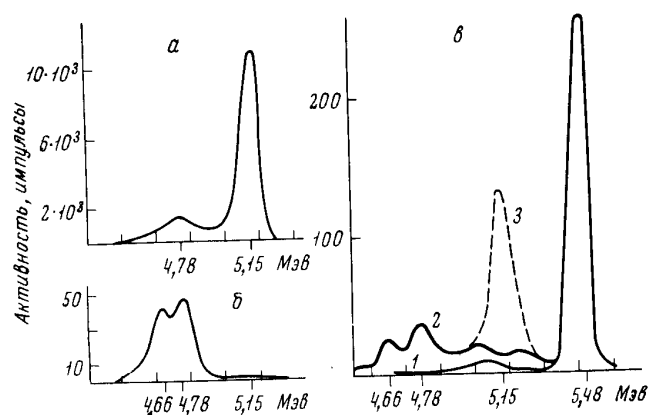


Рис. 21. α -Спектры препаратов. α - спектр смеси ^{237}Np и ^{239}Pu в соотношении 1:12 (по активности); б - то же, в совпадении с γ -квантами с энергией 90 кэВ; в - спектры совпадения: 1 - чистый препарат ^{239}Pu с небольшой примесью ^{238}Pu и ^{241}Am ; 2 - смесь ^{237}Np и ^{239}Pu в соотношении 1:1000 по активности; 3 — то же, с добавкой 0,1 мкюри ^{137}Cs

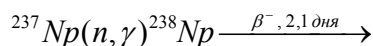
Ввиду низкой удельной α -активности ^{237}Np радиометрический метод определения его по α -счету отличается невысокой чувствительностью - 0,1 мкг Np - и малой избирательностью по отношению к прочим α -излучателям. Так, определению ^{237}Np мешает ^{239}Pu при весовом соотношении к ^{237}Np , равном $5 \cdot 10^{-4}$: 1; ^{241}Am мешает в количестве примерно в 50 раз меньшем (10^{-5} :1). Для повышения избирательности по отношению к этим элементам можно определять нептуний с помощью γ -спектрометрии по γ -линии ^{237}Np и дочернего ^{233}Pa в области 90 кэВ. Однако в этом случае чувствительность определения снижается в 100-1000 раз, уменьшается также избирательность метода по отношению к продуктам деления. Более эффективно повышение избирательности с помощью измерения α -спектров и особенно α -спектров в совпадении с γ -квантами с энергией около 90 кэВ.

Чувствительность радиометрического определения ^{239}Np и ^{238}Np в пересчете на вес нептуния значительно выше (10^{-2} - 10^{-3} нг этих изотопов), но из-за более высоких уровней фона β -излучения по сравнению с фоном α -излучения она значительно ниже по числу распадов в минуту, чем при измерении ^{237}Np , и составляет 10^{-2} - 10^{-3} расп/мин. Определение этих изотопов методом расчета не избирательно. Для уменьшения влияния продуктов деления предпочитают определять ^{239}Np и ^{233}Np с помощью γ -спектрометрии по γ -линиям в области 100 и 1000 кэВ соответственно. ^{239}Np определяют также по γ -линиям с энергией в области 200 кэВ.

Чувствительность определения нептуния измерением α -спектра или методом α,γ -совпадений практически совпадает с чувствительностью определения его по общей α -активности, хотя при использовании метода α,γ -совпадений число зарегистрированных импульсов на 1 мкг ^{237}Np примерно в 30 раз меньше, чем при измерении α -активности. Это обусловлено тем, что при измерении спектра совпадений в еще большей степени падает фон, регистрируемый установкой.

7.3.2 Радиоактивационный метод

Для увеличения чувствительности определения ^{237}Np можно использовать радиоактивационный метод. При облучении медленными нейтронами происходит следующая ядерная реакция (сечение активации 170 барн):



При этом образуется короткоживущий изотоп ^{238}Np , удельная активность которого превышает удельную активность ^{237}Np в $4 - 10^8$ раз. Вследствие этого для увеличения чувствительности радиометрического определения нептуния в 100 раз достаточно превратить в ^{238}Np всего $10^{-3}\%$ ^{237}Np . Определение ^{238}Np ведут по его γ -линии в области 1.0 МэВ. Измерению ^{238}Np мешают короткоживущие продукты деления ^{239}Pu и ^{235}U , отчасти продукты активации La и Al. Избирательность метода невысока, хотя многие из прочих элементов могут присутствовать в значительных количествах. Для увеличения избирательности выделяют нептуний как из проб перед облучением, так и из растворов облученных препаратов.

При использовании химических методов отделения нептуния (как до, так и после облучения) радиоактивационный метод позволяет определять сотые доли микрограмма нептуния в присутствии до 10^6 -кратных количеств Pu и до 10^8 -кратных количеств естественного урана. Ошибка определения нептуния этим методом составляет +10-30%. Время облучения зависит от мощности нейтронного источника; время выдержки после облучения равно 1-2 дням..

7.3.3 Спектрофотометрические методы

Спектрофотометрические методы применяются ограниченно вследствие низкой чувствительности, что обуславливает необходимость работы с большими пробами и выполнения операций в перчаточных боксах. Однако такие методы позволяют получать количественную информацию по концентрациям нептуния в разных окислительных формах при их совместном присутствии. Количественные измерения проводят при длинах волн, соответствующих нескольким узким полосам поглощения.

Водные и органические растворы нептуния имеют характерные спектры поглощения. По этим спектрам можно определять как состояние нептуния, так и его количество. Аналитически важные полосы поглощения ионов нептуния лежат в ультрафиолетовой (УФ) области. Поглощение растворов подчиняется закону Бера, и оно может быть использовано для количественного анализа. Определение нептуния по этим полосам является весьма малоизбирательным, так как УФ-излучение поглощается многими примесями. Для количественного определения нептуния наиболее пригодна интенсивная полоса Np(V) при длине волны 983 нм, так как в инфракрасной области поглощение, обусловленное примесями, значительно слабее.

Большой чувствительностью (~ 2 мкг нептуния) обладают методы, основанные на реакциях с органическими реагентами. Существенное повышение чувствительности спектрофотометрического определения нептуния даёт использование его окрашенных комплексов с очень высокими молярными коэффициентами поглощения. Наибольшее применение нашли о-арсоно-(или о-фосфоно-)-о'-оксизосоединения: реагенты групп арсеназо - торон и хлорфосфоназо. Эти реагенты образуют прочные внутри комплексные соединения с ионами нептуния, особенно с Np(IV) , давая контрастные и высокочувствительные цветные реакции. Прочный, окрашенный в зелёный цвет, комплекс образует Np(IV) с арсеназо (III). Возникающие окраски не являются специфичными только для нептуния, так как и другие элементы образуют с этими реагентами окрашенные комплексные соединения. В связи с наибольшей устойчивостью нептуния в пятивалентном состоянии используют цветные реакции Np(V) , т.к. для других однозарядных ионов цветные реакции практически отсутствуют. Нашли применение цветные реакции Np(IV) , которые вполне аналогичны реакциям ионов четырехвалентных элементов (Th, U, Pu и Zr). Наиболее чувствительными и оптически селективными (т. е. отличающимися наибольшим сдвигом длины волны максимума поглощения соединения по сравнению с положением максимума самого реагента) являются реакции с арсеназо III, хлорфосфоназо III и 4-(2-пиридилазо) резорцином (ПАР).

7.3.4 Титриметрические методы

Из различных титриметрических методов наиболее разработан комплексометрический метод определения нептуния. Окислительно-восстановительные титрования были использованы преимущественно при исследовании и для идентификации валентных состояний нептуния. Например, применяют спектрофотометрическое титрование, основанное на окислении нептуния (V) церием (IV) и на восстановлении нептуния (VI) железом (II) и оловом (II). Оптическую плотность измеряют в полосе поглощения нептуния (V) при 984 нм. Иодометрическое титрование было применено для идентификации семивалентного состояния нептуния. Чувствительный метод определения нептуния (IV) основан на образовании в слабых растворах прочного комплексного соединения нептуния (IV) с ЭДТА состава 1:1. В качестве индикатора использован ксиленоловый оранжевый (КО). Титрование проводят при pH 1,3-2,0 растворами комплексонов III с концентрацией не менее $2 \cdot 10^{-3}$ М.

7.3.5 Электрохимические методы

Электрохимические методы определения нептуния (полярографический, методы амперометрического, потенциометрического и кулонометрического титрования) основаны на окислительно-восстановительных реакциях типа $\text{Np(IV)} \leftrightarrow \text{Np(III)}$ и $\text{Np(V)} \leftrightarrow \text{Np(VI)}$. Сравнивая электродные потенциалы соответствующих пар ионов с потенциалами аналогичных пар ионов других элементов - постоянных спутников нептуния, можно заметить, что лишь немногие из прочих элементов склонны претерпевать превращения в области потенциалов пар ионов нептуния. Поэтому избирательность этих методов определения нептуния может быть достаточно высокой. К тому же ею можно управлять с помощью добавления комплексообразующих веществ для сдвига равновесий тех или иных превращений. Электрохимические методы привлекают к себе внимание химиков-аналитиков также тем, что они являются весьма удобными для проведения дистанционного и автоматического контроля. Недостатками этих методов являются использование довольно сложных приборов и малая чувствительность. Так, самый чувствительный из известных для нептуния электрохимических методов - метод квадратно-волновой полярографии требует наличия в пробе по крайней мере нескольких микрограммов. Чувствительность электрохимических методов может быть повышена за счет использования микроэлектродов с низкими абсолютными величинами фоновых токов. В то же время методы электрометрического титрования отличаются высокой точностью. При использовании достаточно больших навесок и соблюдении необходимых условий можно анализировать чистые препараты и растворы с ошибкой $\pm 0,1\%$. Такая высокая точность трудно достижима при применении других методов.

Обратимость окислительно-восстановительных реакций в парах Np(III)/Np(IV) и Np(V)/Np(VI) положена в основу полярографического определения нептуния после его отделения экстракцией с ТТЛ. Хорошо выраженные полярограммы наблюдались в 1 М HCl при использовании квадратно-волнового и обычного полярографов. В 1 М HCl в присутствии 0,1 М хлорида гидроксилamina потенциал полуволны

пары Np (III)/Np (IV) равен $-0,11\text{В}$. Полярнографическому определению нептуния (IV) мешают U(VI) и ион Cl^- .

В амперо-метрическом методе сначала окисляют Np (V) до шестивалентного состояния стандартным раствором Ce(IV) . Титр раствора Ce (IV) определяют амперометрически по стандартному раствору гидрохинона, а титр гидрохинона - по бихромату.

Описаны два потенциометрических метода определения $10\text{-}100\text{ мг}$ нептуния. В первом методе Np (V) титруют до шестивалентного состояния стандартным раствором Ce (IV) , а во втором методе Np (VI) титруют до пятивалентного состояния стандартным раствором перхлората железа (II).

В кулонометрическом титровании при постоянном токе используют, основанный на окислении Np (V) до шестивалентного состояния с помощью электрогенерированного Ce(IV) . Для определения конечной точки титрования они применили амперометрические методы с двумя и одним платиновым электродами.

Кулонометрические методы количественного анализа основаны на измерении количества электричества, затраченного на протекание электродной реакции в соответствии с законом Фарадея, устанавливающим связь между количеством прореагировавшего вещества и количеством израсходованного на реакцию электричества. В методе кулонометрии с контролируемым потенциалом процесс электролиза заканчивается равновесием, отвечающим, согласно уравнению Нернста, заданному потенциалу рабочего электрода. Основными достоинствами этого метода являются: а) малое мешающее влияние многих примесей, сопровождающих нептуний; б) возможность анализа без предварительной калибровки прибора по образцам с известным содержанием определяемого компонента (при наличии разработанной методики); в) малая ошибка определения. Избирательность определения этим методом можно регулировать как путем добавления подходящих комплексообразующих реагентов, изменяющих величины формальных потенциалов электродных процессов различных конкурирующих пар, так и изменением величины потенциала рабочего электрода, вследствие чего на основании уравнения Нернста изменяются степени превращения определяемого элемента и примесей.

7.3.6 Определение содержания валентных форм нептуния

Содержание различных валентных форм нептуния при концентрациях элемента выше $0,1\text{ г/л}$ обычно определяют спектрофотометрическим методом. Измерение светопоглощения только при одной длине волны, соответствующей максимуму светопоглощения, в точных количественных анализах является недостаточным, поскольку в области полосы поглощения, характерной для каждой валентной формы нептуния, заметно поглощают и другие его формы. Поэтому измерение светопоглощения производят при нескольких длинах волн, характерных для определяемых валентных состояний. Затем для каждой длины волны составляют систему уравнений вида

$$\varepsilon_1 x_1 + \varepsilon_2 x_2 + \varepsilon_3 x_3 = D,$$

где ε_1 , ε_2 и ε_3 - молярные коэффициенты поглощения растворов ионов Np (IV) , Np (V) и Np (VI) соответственно; x_1 , x_2 и x_3 - молярные концентрации указанных форм; D - оптическая плотность анализируемого раствора при данной длине волны. Решением системы уравнений определяют соотношение валентных форм нептуния. Такой подход применяют для спектрофотометрического определения Np(IV) и Np(V) в их смеси в азотнокислых растворах. Недостаток этого метода состоит в том, что величины молярных коэффициентов поглощения изменяются вследствие комплексообразования ионов нептуния с анионами.

Идентификацию валентного состояния и определение относительного содержания каждой валентной формы для малых количеств нептуния проводят на основе использования избирательных методов выделения каждой валентной формы нептуния. При этом используют только методы, при применении которых не изменяется валентное состояние нептуния. Для отделения Np(IV) от Np(V) и Np(VI) используют избирательное соосаждение Np(IV) с фенил arsonатом и фосфатом циркония, с оксалатом урана (IV). Np(V) количественно соосаждается с фторидом лантана, что позволяет его отделить от шестивалентных актинидов. Для соосаждения и определения нептуния Np (VI) применяют уранилтриацетат натрия.

Кроме методов осаждения, могут быть применены также методы экстракции и ионного обмена. Для отделения Np (IV) используют экстракцию с ТТА, ТОА и другими аминами, а также сорбцию на анионите. Для определения содержания Np(V) проводят отделение его четырех- и шестивалентных форм экстракцией с ТБФ, ДЭГФК и ДАМФ. Известен метод разделения валентных форм нептуния, основанный на противоточной экстракции с ТБФ на 60 ступенях из $5,4\text{ М}$ HCl , в котором Np(VI) полностью концентрируется в органической фазе, Np(IV) - в водной фазе первых 40 ступеней, а Np(V) - в водной фазе последних 10 ступеней. Для разделения четырех-, пяти- и шестивалентного нептуния используют экстракционную хроматографию. В качестве носителя применяют гидрофобизированный кизельгур, пропитанный трибутилфосфатом. После проведения разделения нептуний обычно определяют в каждой фракции радиометрическими методами.

Распределение малых количеств нептуния между двумя валентными формами - Np(IV) и Np(V) определяют по цветным реакциям Np(IV) с арсеназо III и с ксиленоловым оранжевым.

Для определения субмикрограммовых количеств нептуния используют люминесцентные методы.

В **Табл.** приведены аналитические характеристики различных методов анализа: чувствительность, избирательность, предел применения, ошибка и продолжительность анализа.

Самым чувствительным методом определения нептуния является радиоактивационный. За ним следуют методы α -спектрометрии и спектрофотометрический с арсеназо III. Чувствительность метода α -спектрометрии сильно зависит от техники эксперимента. Она является наибольшей, если водный раствор после отделения нептуния от других элементов выпарить досуха, остаток растворить и нептуний полностью осадить на подложку с помощью электролиза. Если же, как описано во многих радиохимических методиках определения нептуния, наносить на подложку аликвотную часть очищенного водного или органического раствора, то чувствительность метода ухудшается в 10-100 раз. Поэтому для определения нептуния более пригоден спектрофотометрический метод с использованием арсеназо III, который позволяет проводить определение нептуния в объеме 3-10 мл. Применение радиоактивационного метода ограничено ввиду его длительности и необходимости иметь весьма мощный источник нейтронов.

Для характеристики избирательности методов в **Табл. 29** приведены основные мешающие элементы, их допустимые количества и дана качественная оценка избирательности. Допустимыми считаются такие количества примесей, в присутствии которых возникающая систематическая ошибка определения нептуния не превышает указанной в таблице случайной ошибки анализа. Наиболее избирательными методами анализа нептуния являются спектрофотометрическое определение с ксиленоловым оранжевым и кулонометрическое определение при контролируемом потенциале. и широко α -спектрометрический и спектрофотометрический с арсеназо III являются малоизбирательными по отношению к плутонию или урану. Поэтому при их применении почти всегда проводят предварительное отделение нептуния от примесей. С этой целью используют экстракционные или хроматографические методы. К наиболее точным методам определения нептуния относятся амперометрический, кулонометрический и комплексонометрический. Величины случайных ошибок анализа во всех методах определения нептуния в большинстве случаев являются допустимыми, но иногда могут возникать существенные систематические ошибки недостаточно полного отделения примесей. Поэтому большое практическое значение имеют приемы идентификации нептуния после его выделения и очистки.

Табл. 29. Методы определения нептуния (^{237}Np).

Метод	Чувствительность метода, $\mu\text{кг}$	Мешающий элемент	Допустимое количество его (по отношению к весу Np)	Избирательность	Определяемое количество Np, $\mu\text{кг}$	Ошибка определения, %	Продолжительность анализа
Радиоактивационный (поток нейтронов $10^{18} \text{ нейтрон} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$)	10^{-3}	$\text{Pu}^{239}, \text{U}^{235}$	1	Низкая	0,01—1	$\pm 20 \div 30$	2—6 суток
α -Спектрометрический	10^{-1}	U^{238}	300	»	1—100	$\pm 5 \div 20$	1—2 часа
		Прочие	100				
		Pu^{239}	0,2				
Спектрофотометрический с арсеназо III	10^{-1}	U	50	»	1—15	$\pm 5 \div 20$	10 мин.
		Прочие	50				
		Th	0,1				
		U	1				
Тот же, с измерением прироста светопоглощения	0,5	Pu	100	»	1—10	$\pm 5 \div 20$	30 мин.
		Прочие	1000				
		Th	5				
Спектрофотометрический с ксиленоловым оранжевым	0,5	U	50	Высокая	1—15	± 10	50—100 мин.
		Pu	0,1				
		U	1000				
		Pu	100				
Спектрофотометрический с тороном	1	Fe	100	Средняя	10—100	± 2	30 мин.
		Прочие	100				
		U	10				
		Cr	25				
		Прочие	≥ 50				
Метод квадратно-волновой полярографии	1	Pu	$\leq 0,1$	Низкая	50—500	± 10	30—100 мин.
Комплексометрическое титрование	5	U	> 1	Средняя	50—300; 200; 3000	$\pm 10; \pm 3; \pm 0,5$ соответственно	50—100 мин.
		Cu	> 1				
		Pu	10 ($\leq 2 \text{ мг}$)				
Кулонометрический с контролируемым потенциалом в интервале 0,75—0,98 в	5	Fe	20	Высокая	20; 1000	$\pm 12; \pm 0,1 \div 0,5$ соответственно	1—3 часа
		U	100 (40 мг)				
		Прочие	50				
		Tl	0,01				
Спектрофотометрический (по полосе Np (V) 983 нм)	10	Pu	100	Низкая	100	± 2	30 мин.
		Fe	100				
		U	1000				
		Pu	1				
Спектрофотометрический (по полосе Np (VI) 1230 нм)	100	U	300	Средняя	10 мг	± 1	10—30 мин.
		Прочие	100				
		U	10				
		Pu	10				
Амперометрический	—	Прочие	10	Низкая	1 мг	$\pm 0,2$	1—2 часа

Для этой цели применяют как радиометрические (α - и γ -спектрометрия), так и спектрофотометрические методы. Так, например, ^{237}Np идентифицируют по полосе в спектре α -излучения с энергией 4,78 МэВ, по γ -квантам с энергией в области 90 кэВ и методом α, γ -совпадений (из прочих элементов близкую энергию α -частиц имеют изотопы ^{233}U и ^{234}U ; ^{239}Np - по определению γ -квантов с энергией в области 100, 230 и 270 кэВ и по величине периода полураспада (2,3 дня); ^{238}Np - по γ -линии в области 1,0 МэВ и по периоду полураспада (2,1 дня).

Спектрофотометрический метод основан на измерении спектров светопоглощения растворов нептуния. Используют полосу Np(V) при 983 нм. При спектрофотометрическом определении Np (IV) с арсеназо III идентификация по спектрам не может быть произведена, так как они практически совпадают со спектрами соединений элементов - аналогов: Th, Pu (IV), Zr и для арсеназо III - U(VI). В этих случаях идентификация основана на различии окислительно-восстановительных свойств нептуния и прочих элементов и измерении оптических плотностей раствора в присутствии нептуния как в пяти- так и в четырехвалентных состояниях, при условии, что валентности Th (IV), Zr (IV), U (VI) остаются неизменными. Идентификация нептуния спектрофотометрическими методами затруднена, если содержание плутония превышает 10% от содержания нептуния.

В Табл. 29 приведено также время выполнения определения, включающее время подготовки раствора или препарата для измерения и проведения самого измерения. Для оценки полного времени анализа к указанному в Табл. 29 нужно добавить время затраченное на очистку нептуния от примесей.

Табл. 30. Важнейшие полосы поглощения и молярные коэффициенты погашения нептуния в различных растворах.

Соединение	Полоса поглощения, нм	Молярные коэффициенты погашения, л/(моль.см)		
		1 М НСlO ₄	2 М НСlO ₄	КОН
Np(III)	552	44,5	—	—
	602	25,8	—	—
	661	30,5	—	—
	786	—	44 ^a (50–60°C)	—
Np(IV)	504	22,9	—	—
	590,5	16,1	—	—
	723	—	127	—
	743	43,0	—	—
	825	24,5	—	—
	960	—	162	—
Np(V)	428	11,1	—	—
	617	—	22 ^a	—
	980	—	395	—
Np(VI)	476	6,4	—	—
	557	6,8	—	—
	1223	—	1223 ^a	—
Np(VII)	413	—	—	1370 ± 40
	618	—	—	382 ± 10

7.3.7 Гамма-резонансная спектроскопия

Гамма-резонансная (мёссбауэровская) спектроскопия – важный метод исследования электронного строения, структуры и магнитных свойств твёрдых соединений и металлических фаз нептуния. Метод основан на резонансном поглощении ядрами ²³⁷Np в основном состоянии γ -квантами с энергией 59 кэВ, испускаемых этим изотопом при переходе на возбуждённое 5/2+ состояние в основное 5/2- состояние. Разрешение метода настолько велико, что позволяет измерять очень незначительные изменения энергии ядерных уровней при взаимодействии с электронными облаками (сверхтонкие взаимодействия).

Методами мессбауэровской спектроскопии можно регистрировать три типа сверхтонких взаимодействий, отвечающих различным моментам электростатического и магнитного распределения ядерного заряда. К ним относятся: а) изомерный сдвиг, указывающий смещение пика резонансного поглощения с изменением электронной плотности на ядре; б) квадрупольное взаимодействие между электростатическим квадрупольным моментом ядра и тензором градиента электрического поля, действующим на ядро и приводящим к увеличению числа пиков поглощения в спектре; в) магнитное сверхтонкое взаимодействие между магнитным моментом ядра и действующим на него магнитным полем.

Изомерный сдвиг относительно стандарта NpAl₂, для всех ионных соединений нептуния закономерно возрастает с понижением состояния окисления металла, он также меняется в достаточно широких пределах в зависимости от химического окружения нептуния в сплавах и соединениях. В случае соединений наблюдаются дискретные области колебания значений изомерного сдвига для каждого состояния окисления металла. В каждом состоянии окисления наиболее отрицательный изомерный сдвиг проявляется на фторидах нептуния (от NpF₃ NpF₆), что свидетельствует о максимальной ионности связей Np=F и согласуется с большим различием электроотрицательностей. Изомерный сдвиг нептуния (IV) зависит от электроотрицательности лигандов: NpF₄, NpO₂, NpCl₄ и NpBr₄, но в случае галогенидов Np³⁺ такой зависимости не наблюдается.

В интерметаллических соединениях на изомерный сдвиг оказывает влияние зонная делокализация валентных 5f-, 6d- и 7s-электронов, а также гибридизация орбиталей. Различия в изомерных сдвигах для ковалентных и ионных соединений Np(III) были использованы как доказательства того, что Np₂S₃ относится к соединению ионного типа, подобно Pu₂S₃, и отличается от полуметаллического U₂S₃.

При благоприятных обстоятельствах с использованием поликристаллических образцов мессбауэровская спектроскопия даёт информацию о фазовых переходах в магнитной и кристаллической структурах. Спектр α -Np при 4,2К имеет два квадрупольно-расщеплённых комплекса с различными величинами градиента электрического поля и изомерного сдвига. Эти два резонанса могут быть отнесены к двум неэквивалентным положениям Np в ромбической ячейке. Температурные изменения интенсивности линий сверхтонкого расщепления указывают на наличие анизотропных колебаний решётки для одного из положений и очень слабое проявление этого эффекта в случае другого положения.

7.4 Анализ нептуния в объектах окружающей среды

Коротко остановимся на методах качественного и количественного анализа нептуния.

Существует способ определения нептуния ИСР-масс-спектрометрическим методом в объектах окружающей среды. Недостатками этого способа являются многостадийность процесса очистки нептуния от близких по массе элементов, а также необходимость концентрирования нептуния. Известен способ люминесцентного определения нептуния в объектах окружающей среды, включающий подготовку кислотной вытяжки из образца, стабилизацию Np до Np(IV), экстракционное извлечение Np, внесение полученной пробы в матрицу, прокаливание ее и последующее люминесцентное определение. Очистку нептуния от мешающих элементов ведут с использованием триоктилметиламмония (раствор Томана). Недостатками данного способа являются многостадийность, низкая степень концентрирования нептуния и необходимость регистрации сигнала люминесценции при 77 К.

Снижение порога обнаружения нептуния и увеличение экспрессности определения нептуния обеспечивает способ, основанный на извлечении нептуния на мембранном фильтре, импрегнированном раствором триоктилметиламмония, и помещённом на матрицу из молибдена свинца. Способ включает подготовку кислотной вытяжки из озоленного образца, стабилизацию Np до Np(IV), экстракционное извлечение нептуния, внесение полученной пробы в матрицу, прокаливание ее в течение 50 – 70 мин при 900 – 1000°, последующее измерение сигнала люминесценции нептуния в диапазоне волн $\lambda = 1713 \pm 20$ нм, и определение содержания нептуния по величине измеренного сигнала.

П р и м е р. Два образца озоленной почвы "серозема" (ЧАЭС) по 50 г дважды обрабатывают 25 мл 7,5 моль/л раствором азотной кислоты в присутствии бромноватокислого калия при 80°C. В охлажденные кислотные вытяжки добавляют в качестве метки ^{239}Np . Для стабилизации нептуния в вытяжки добавляют 2,4 г азотнокислого гидразина и 0,1 мл $5 \cdot 10^{-2}$ моль/л фосфорвольфрамата калия ($\text{K}_{10}\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}$). Полученный раствор греют 30 мин при 80°C. В охлажденные растворы помещают мембранные фильтры (2 см), импрегнированные 30%-ным раствором Томана в толуоле. После двух часов встряхивания мембранные фильтры помещают в два кварцевых тигля с 200 мг молибденовокислого свинца, в один из них добавляют аликвоту стандартного раствора ^{237}Np , высушивают и прокаливают при 950°C 1 ч. Сигнал люминесценции измеряют при 1713 нм. Содержание нептуния рассчитывают по формуле

$$C_{\text{Np}} = \frac{I_1}{I_2 - I_1} \cdot C_{\text{CT}} \cdot \frac{A}{m \cdot A_{\text{исх}}},$$

где I_1 - интенсивность люминесценции анализируемого образца; I_2 - интенсивность люминесценции анализируемого образца с добавкой ^{239}Np ; A - активность ^{239}Np на мембранном фильтре; $A_{\text{исх}}$ - активность ^{239}Np , введенного в вытяжку почвы; m - навеска почвы. В результате определения найдено $5 \cdot 10^{-11}$ г Np/г сухого вещества.

Погрешность определения нептуния данным способом не превышает 30%. Способ позволяет концентрировать нептуний на мембране и проводить определение непосредственно на ней. Это позволяет резко увеличить степень концентрирования и избежать многочисленных стадий выделения и очистки. Предел обнаружения способа составляет $2,0 \cdot 10^{-13}$ г/г сухого вещества.

В настоящее время промышленность выпускает люминесцентные анализаторы для определения малых содержаний урана, плутония и нептуния в объектах окружающей среды (почва, природные воды), технологических растворах, местах хранения радиоактивных отходов. Определение содержания актинидных элементов проводится по интенсивности люминесцентного излучения специального кристаллофосфора, в состав которого вводятся анализируемые пробы. Выделение полос люминесценции отдельных элементов в видимой и ближней ИК области спектра осуществляется сменными интерференционными фильтрами.

Высокая селективность люминесцентного излучения кристаллофосфоров позволяет определять малые содержания урана, плутония и нептуния без их предварительного разделения и очистки от других актинидов. Не требуется также очистка от щелочных, щелочноземельных и редкоземельных элементов. Такие элементы как железо, никель, хром, кобальт практически также не влияют на результаты анализа (при использовании метода добавок можно проводить определение актинидов при превышении содержаний мешающих элементов до 10^6 - 10^7 раз). Анализ возможен в кислых, щелочных, карбонатных и органических средах, причем в последнем случае вследствие особенностей приготовления кристаллофосфора (спекание в муфеле при 800-1000°C) полностью отсутствует влияние величины содержания органических веществ на результаты анализа.

Пределы обнаружения: (прямое определение)	растворы	почвы
Уран	$2 \cdot 10^{-9}$ г/мл	$2 \cdot 10^{-8}$ г/г
Плутоний	$2 \cdot 10^{-9}$ г/мл	$2 \cdot 10^{-8}$ г/г
Нептуний	$2 \cdot 10^{-10}$ г/мл	$2 \cdot 10^{-9}$ г/г

8. ПРОИЗВОДСТВО НЕПТУНИЯ

Нептуний в земной коре содержится в следовых количествах, поэтому природные источники нептуния никакого практического значения не имеют. В настоящее время нептуний извлекают из продуктов длительного облучения урана в промышленных реакторах как побочный продукт производства оружейного плутония. Потенциально более важным источником ^{237}Np являются энергетические реакторы, работающие на обогащённом ^{235}U топливе.

Изотоп ^{237}Np получается по реакции $^{238}\text{U}(n, 2n)^{237}\text{U} \xrightarrow{\beta, 6,7 \text{ сут}} ^{237}\text{Np}$, $\sigma(n,2n)=15$ Мбарн, и $^{235}\text{U}(n,\gamma)^{236}\text{U}(n,\gamma)^{237}\text{U}(\beta)\rightarrow^{237}\text{Np}$, $\sigma[^{235}\text{U}(n,\gamma)]=100$ барн, $\sigma[^{236}\text{U}(n,\gamma)]=6$ барн, в количествах, составляющих ~0,3% от образовавшегося плутония или 10^{-6} - $10^{-4}\%$ по массе от содержания урана. В реакторах, работающих на уране, обогащённом ^{235}U , ^{237}Np образуется главным образом по реакции $^{235}\text{U}(n, \gamma)^{236}\text{U}(n, \gamma)\rightarrow^{237}\text{Np}$. Основным сырьевой источник ^{237}Np -высокорadioактивные отходы плутониевого производства, получаемые при переработке урана, облученного в ядерных реакторах.

^{237}Np высокой изотопной чистоты выделяют также из препаратов ^{241}At как продукт его α -распада. Короткоживущий изотоп ^{239}Np ($T_{1/2}=56,5$ ч) - промежуточный продукт в производстве плутония, а также дочерний продукт распада ^{243}At . Легкие (нейтронодефицитные) изотопы нептуния обычно получают при облучении изотопов урана в ядерных реакциях дейтронами различной энергии. ^{239}Np образуется при бомбардировке урана дейтронами большой энергии и ионами гелия.

Нептуний выделяют или из обогащённого по ^{235}U урана, облучённого в промышленном (военном) реакторе, как побочный продукт производства оружейного плутония, или при переработке отработанного топлива энергетических и транспортных реакторов. В обоих случаях наиболее распространённым методом является экстракционный Пурекс-процесс. (Подробнее об этом процессе см. курсы лекций «Ядерная индустрия», «Радиохимия» и учебные пособия «Уран» и «Плутоний»).

В промышленных процессах выделения плутония из облучённого урана нептуний чаще всего остаётся вместе с продуктами деления. Следовательно, именно отходы переработки плутония и урана приобретают значение в качестве главного источника ^{237}Np .

Выделяют изотопы нептуния осаждением, ионным обменом, экстракцией, экстракционно-хроматографически или возгонкой. Химическими проблемами при получении чистого нептуния выступают, во-первых, очистка от продуктов деления и, во-вторых, отделение от урана и/или плутония. И уран, и нептуний, и плутоний имеют большое число состояний окисления. Один и тот же элемент в каждом из этих состояний ведёт себя по-разному в операциях соосаждения, экстракции и ионного обмена. Так, Np(III) и Np(IV) образуют нерастворимые фториды, а аналогичные состояния Np(V) и Np(VI) растворимы в воде. В низших состояниях окисления нептуний относительно слабо экстрагируется такими растворителями, как метилизобутилкетон, тогда как Np(VI) из нитратных растворов (т.е. NpO_2^{2+}) экстрагируется очень хорошо, как и UO_2^{2+} . Экстракция в состоянии окисления VI может быть проведена в случае всех членов триады U, Np, Pu, однако имеется существенное различие в лёгкости получения этих элементов в отдельных состояниях окисления. Так, формы существования урана (VI) и нептуния (VI) относительно более устойчивы, чем для плутония (VI), и, напротив, плутоний (III) гораздо устойчивее по сравнению с ураном (III), а также нептунием (III). В итоге становится возможным приготовление растворов, содержащих все три элемента в разных состояниях окисления, и с учётом различия химических свойств эффективно отделять их друг от друга. Изменение состояния элемента может быть использовано также для при отделении актинидов от продуктов деления. В общем случае, продукты деления, присутствующие в том или другом состоянии окисления, если они ведут себя подобно нептунию (плутонию) в одном из его состояний окисления, не проявляют сходства с нептунием в другой окислительной форме. Окислительно-восстановительные процессы лежат в основе очистки нептуния (и плутония) от продуктов деления, а на различиях в устойчивости состояний окисления базируются методы отделения урана, нептуния и плутония друг от друга.

При отделении нептуния от урана и плутония используют различия в устойчивости степеней окисления +4, +5 и +6 для плутония (наиболее устойчив в растворе в степени окисления +4), нептуния (наиболее устойчив в растворе в степени окисления +5) и урана (наиболее устойчив в растворе в степени окисления +6).

Содержание нептуния в отработанном урановом топливе энергетических реакторов на тепловых нейтронах типа ВВЭР приведены в Табл. 31 и 32.

Табл. 31. Состав отработанного ядерного топлива водо-водяных реакторов

Показатель	Тип реактора	
	ВВЭР-440	ВВЭР-1000
Объем ОЯТ, выгружаемого в год, т/Гв	35	25
Обогащение ураном 235, %		
Начальное	3,6	3,3-4,4
Конечное	до 0,7	до 1,3
Удельная активность ОЯТ (3 года выдержки), Бк/т		
Содержание в ОЯТ радионуклидов (3 года выдержки), кг/т	$2 \cdot 10^{10}$ - $2,5 \cdot 10^{16}$	$3 \cdot 10^{16}$
Уран		
Плутоний	960	947
Нептуний	9-9,5	9,9
Америций	0,5-0,6	0,7
Кюрий	0,15	0,2
Палладий	0,04	0,06
Технеций	0,7-1,4	0,8 – 1,5
Стронций-90, Бк/т	0,8-0,9	0,9 – 1,0
Цезий-137, Бк/т	$2,4 \cdot 10^{15}$	$3,5 \cdot 10^{15}$
Общее содержание продуктов деления, кг/т	$3,0 \cdot 10^{15}$	$4,8 \cdot 10^{15}$
	30	42

Табл. 32. Изменение состава топлива легководного реактора в результате облучения

Состав топлива до облучения в реакторе	Количество выгоревшего топлива	Состав облученного топлива
^{238}U 967 кг ^{235}U 33 кг	^{238}U 24 кг ^{235}U 25 кг	^{238}U 943 кг ^{235}U 8 кг ^{236}U 4.6 кг Изотопы Pu 8.9 кг ^{237}Np 0,5 кг ^{243}Am 0.12 кг ^{244}Cm 0.04 кг Осколочные нуклиды 35 кг
Всего: 1000 кг Обогащение 3,3%	Всего: 49 кг	
Изотоп	Свежее топливо	Отработанное топливо после выгрузки из реактора, вес, %
^{235}U	3.3	0.80
^{236}U	-	0.46
^{238}U	96.7	94.30
Продукты деления	-	3.50
Pu	-	0.89
Другие трансурановые изотопы*	-	0.05
Итого:	100	100

Примечание: данные приведены для ВВЭР-1000, при КИУМ = 70 %. Атомные номера трансурановых изотопов больше, чем у урана; изотопы образуются при абсорбции нейтронов (без деления) урановым топливом (в особенности ^{238}U).

По мере расширения деятельности ядерной индустрии, количество делящихся нуклидов в мире увеличивается. Это в полной мере относится и к нептуну, накопление которого продолжается и при хранении отработанного ядерного топлива. Ожидается, что к 2010 в мире ядерные реакторы на урановом топливе суммарной электрической мощностью 400 ГВт наработают около 3,7 тысяч тонн РАО (**Рис. 22.**)



Рис. 22. Мировое накопление делящихся нуклидов в отработанном ядерном топливе энергетических реакторов к 2010. (Количество нептуния со временем увеличится до 500 т. из-за распада америция и плутония, количество которых соответственно уменьшится).

Значение, которое имеет ^{237}Np как исходный материал для получения ^{238}Pu , широко используемого в космической технике, в малой энергетике и в медицине, обуславливает

необходимость извлечения нептуния при переработке выгоревшего ядерного топлива. Дополнительным стимулом является экологическая опасность нептуния – при больших временах хранения радиоактивных отходов переработки ядерного топлива, излучение от актиния будет вносить основной вклад в их активность. Кроме того, нептуний – делящийся изотоп, излучающий не только α - и γ -радиацию, но и нейтроны, способные активировать объекты окружающей среды; при концентрировании в природной среде он может создать критическую массу и вызвать цепную реакцию деления. Поэтому одной из важных стадий переработки облучённого уранового топлива является выделение нептуния.

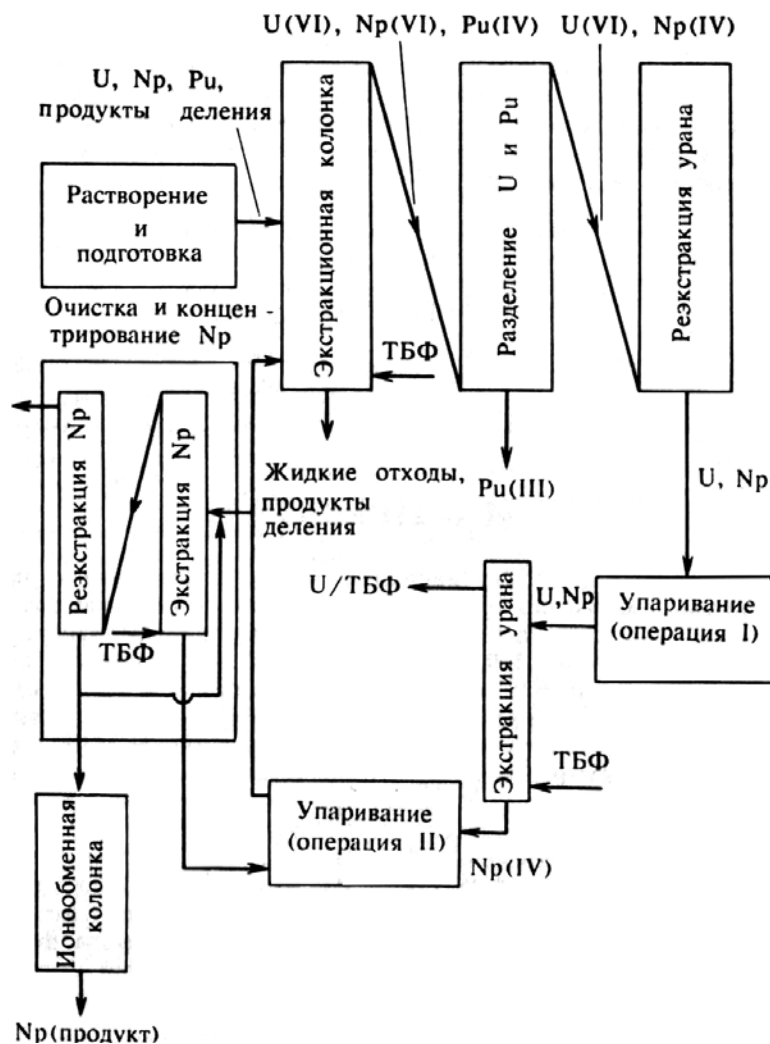
В выгоревшем окисном топливе легководных реакторов содержится 230-430 г/т ^{237}Np . В окислительно-восстановительных циклах процесса нептуний ведет себя иначе, чем уран и плутоний, из-за существенного различия стойкости этих элементов в одинаковых окислительных состояниях. При этом используется тот факт, что в отличие от урана и плутония, у нептуния наиболее устойчивой является валентность (V).

В исходном растворе топлива нептуний присутствует в четырех-, пяти- и шестивалентном состоянии. Экстрагируемость трибутилфосфатом для различных валентных форм имеет следующую последовательность:

$$K_{\text{Np(IV)}} > K_{\text{Np(VI)}} \gg K_{\text{Np(V)}} > K_{\text{Np(III)}}$$

Лабораторные методы. Нептуний (VI) экстрагируется вместе с ураном (VI) ТБФ, ТТА, метилизобутилкетон, диэтиловым этилом и др. Первые три экстрагируют также и нептуний (IV). Для экстракции нептуния (IV) можно применить амины. Нептуний (V) экстрагируется 1-нитрозо-2-нафтолом и ТТА. Для разделения смеси нептуния, плутония и редкоземельных элементов проводят окисление плутония и нептуния горячим раствором бромата калия до Pu(VI) и Np(VI) и в присутствии нитрата кальция и алюминия в качестве высаливателей их экстрагируют метилизобутилкетон. Затем нептуний и плутоний реэкстрагируют раствором нитрита натрия, осаждают в виде гидроокиси и растворяют их в азотной кислоте. Переводят плутоний с помощью сульфата двухвалентного железа в Pu(III) и нептуний отделяют от него повторной экстракцией метилизобутилкетон, содержащим трибутиламин.

Разделение нептуния и плутония может осуществляться хроматографией на анионитах из солянокислых растворов, содержащих Np(IV) и Pu(III) . Последний не адсорбируется анионом. Восстановление плутония до Pu(III) достигается добавлением к солянокислому раствору I^- . Выделение ^{239}Np из облученной UO_2 может осуществляться растворением мишени в 8 М HNO_3 , сорбцией на анионите, с последующей десорбцией 0,1М HNO_3 .



В экстракционно-хроматографическом методе используется хлорид трикаприлметиламмония и 2,5-трет-бутилгидрохинон в диизопропилбензоле, нанесённые на гранулированный цеолит, а разделение плутония и нептуния достигается элюированием растворами соляной кислоты различной концентрации в присутствии гидрохинона. Разделение происходит быстро и полно.

Хлорирование смеси окислов нептуния и плутония четыреххлористым углеродом при 650° приводит к возгонке нептуния в виде NpCl_4 , в то время как менее летучие хлориды плутония почти не возгоняются. В качестве хлорирующего агента применяют тетрахлорид углерода.

Рис. 23. Схема процесса производства нептуния в Хенфорде (США).

Промышленные методы. В первом цикле совместной очистки урана и плутония от продуктов деления нептуний распределяется так, что основная часть его попадает в поток с ураном и затем, в урановой ветви, в водный рафинат. В условиях экстракционной технологии, где возможно применение только быстротекущих реакций и нежелательно

введение новых реагентов, процессы окисления и восстановления нептуния должны быть проведены без значительного нарушения основного процесса разделения и очистки урана и плутония. Окислительно-восстановительный агент, оптимально отвечающий этим требованиям, - азотистая кислота. При ее использовании окислительное состояние нептуния и его поведение в экстракционных циклах определяют два фактора – отношение $\text{NO}_2^-/\text{NO}_3^-$.

Существуют два варианта извлечения нептуния в процессе переработки (оба экстракционные и входят в технологическую схему пурекс-процесса). Первый метод предполагает совместную экстракцию нептуния, урана и плутония с последующим отделением нептуния от двух других элементов. Во втором, после извлечения урана и плутония, нептуний остаётся в радиоактивных отходах и выделяется из них при последующей обработке. Это возможно благодаря тому, что Np(IV) и Np(VI) , (не нептуний Np(V) !) экстрагируются из азотно-кислых растворов трибутилфосфатом (ТБФ). Следовательно, наличие или отсутствие экстракционного извлечения определяется состоянием окисления нептуния, которое может быть изменено изменением условий.

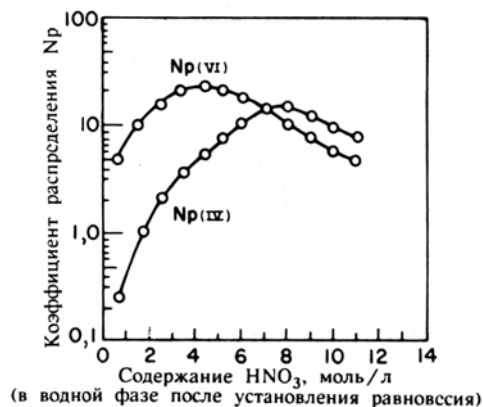
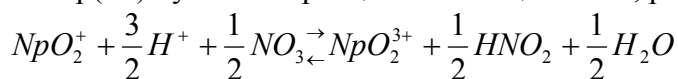


Рис. 24. Коэффициенты распределения нептуния при экстракции 30%-ного (об.) ТБФ в керосине.

Первый вариант – слегка модернизированный пурекс-процесс, где нептуний, уран и плутоний уже в первом цикле полностью экстрагируются с помощью ТБФ в керосине. В этом варианте используют **рефлекс-процесс**, т.е. закичивание нептуния в целях его накопления и концентрирования в экстракционном цикле с последующим его выводом. В основе технологии лежит тот факт, что при низкой концентрации азотной кислоты коэффициент распределения Np(VI) значительно выше, чем у Np(IV) . После растворения на первом этапе Np(IV) окисляется до Np(VI) азотной кислотой, содержащей небольшие количества азотистой кислоты HNO_2 . Нитрит-ионы (частично они могут образовываться в процессе окисления Np(IV) азотной кислотой) восстанавливают Np(VI) до Np(V) . Однако нитрит одновременно катализирует окисление Np(V) до Np(VI) азотной кислотой. Благодаря непрерывному удалению Np(VI) путём экстракции с помощью ТБФ, равновесие реакции



($K=5,2 \cdot 10^{-4}$ при $24,5^\circ$) сдвигается в сторону образования Np(VI) . Затем Np(VI) экстрагируется совместно с U(VI) и Pu(VI) - нептуний, вместе с ураном и плутонием, переходит в органическую фазу. Для отделения плутония необходимо его селективное восстановление до Pu(III) сульфаматом железа (II), который в тоже время переводит Np(VI) в Np(IV) (последний остаётся в органической фазе).

Далее уран и нептуний извлекаются из органической фазы разбавленной HNO_3 (процесс реэкстракции урана). Нептуний переходит в водную фазу. На следующей стадии уран селективно экстрагируется ТБФ в керосине. Если режим проведения этой операции выбирается таким, что ТБФ насыщается ураном, то нептуний преимущественно остаётся в водной фазе. Около двух третей нептуния в водной фазе возвращается в первую экстракционную колонну, а остальное направляется на стадию очистки нептуния, где он концентрируется и полностью отделяется от урана, плутония и продуктов деления. В цикле очистки нептуний сначала экстрагируется ТБФ в керосине из 6М HNO_3 . Высокая концентрация HNO_3 необходима для количественно извлечения одновременно и Np(IV) и Np(VI) . Полное отделение плутония осуществляется промывкой органической фазы раствором (гидразин, N_2H_4 , переводит нептуний из шести в пятивалентное состояние): 2М HNO_3 + 0,05 М N_2H_4 + 0,15 М сульфамат Fe(II) . Затем нептуний реэкстрагируется из ТБФ сильно разбавленной HNO_3 . Если отношение объёмов водной и органической фаз поддерживается близким 1:3, то уран практически полностью остаётся в экстрагенте без заметных потерь нептуния. После концентрирования водная фаза смешивается со свежей порцией нептуния из испарителя II и возвращается в цикл, как описано выше. Эти операции очистки и концентрирования могут быть повторены несколько раз. Когда нептуний накопится в достаточных количествах, он вновь подвергается очистке; последняя стадия очень сходна с процессом концентрирования, хотя используются другие концентрации для очистки от ^{95}Zr и ^{96}Nb , а также от изотопов Ru и Rh с массовыми числами 103-106. Для окончательной очистки и концентрирования нептуний используется ионно-обменная колонна. Np(IV) в концентрированной кислоте ведёт себя как анион, и из концентрированной HNO_3 Np(IV) сорбируется в ионообменной смоле, а после промывки азотной и плавиковой кислотами десорбируется разбавленной HNO_3 .

Очищенный раствор нептуния поступает на осаждение оксалата, которое проводят при 50°C из 1-4 М HNO_3 в присутствии аскорбиновой кислоты и гидразина, стабилизирующих нептуний в четырехвалентном состоянии. Высушенный на воздухе оксалат нептуния прокаливают, постепенно повышая температуру от 150

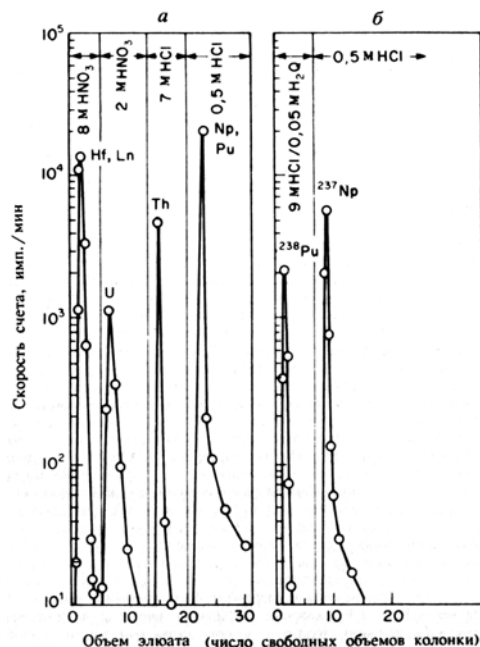
до 550°. Конечный продукт - диоксид нептуния. Конечным продуктом технологической схемы выделения нептуния может являться также очищенный, сконцентрированный упариванием раствор нитрата нептуния.

Обычно выход нептуния по схеме совместной экстракции с ураном и плутонием составляет только 85%.

Второй вариант, основанный на плохой экстрагируемости $Np(V)$, более эффективен в отношении количественного выделения нептуния. Нептуний в первом цикле выводят полностью в высокоактивный рафинат, из которого его затем извлекают экстракционным методом. В ходе процесса добавляют в питающий и промывные растворы избыток нитрита натрия, стабилизирующего нептуний в пятивалентном состоянии. Если органическая фаза насыщается ураном, то $Np(V)$ остаётся в водной фазе, а уран и плутоний

извлекаются, препятствуя экстракции нептуния. В результате до 95% нептуния остается в водных высокоактивных отходах.

Рис. 25. Коэффициенты распределения K_d нептуния (IV) и нептуния (VI) между 30% ТБФ в керосине и растворами азотной кислоты.



Для перевода плутония и нептуния в $Pu(III)$ и $Np(IV)$ может быть использован гидразин. Нептуний и остаточный плутоний многократно экстрагируется равным объемом 0,3М трилауриламина (ТЛА) в керосине и переводятся обратно в водную фазу с помощью 0,05М гидроксисиламинсульфата (реакция проводится при 50°). Полученный раствор используется в качестве исходного в цикле концентрирования и очистки нептуния.

Жидкие отходы, остающиеся после экстракции урана и плутония могут быть использованы для выделения содержащегося в них нептуния ионообменным методом. Для этого нептуний с помощью сульфата железа (II) и гидразина переводится в $Np(IV)$; последний из $8M HNO_3$ сорбируется на анионите. Выход нептуния на трёх последовательных ступенях сорбции на смоле составляет 90%. Далее анионит промывается 8М HNO_3 , и нептуний элюируется разбавленной азотной кислотой. Для окончательной очистки используются ещё две анионообменные и одна катионообменные колонки, причём плутоний отделяется на первой ионообменной колонке путём восстановления до $Pu(III)$.

Новая методика включает образование водного раствора урана, плутония и нептуния и проведение экстракции растворителем. Для восстановления $Np(VI)$ в $Np(V)$ и/или для образования комплексного соединения с $Np(IV)$ используют формогидроксамовую кислоту. Формогидроксамовую кислоту вводят в водный раствор. В результате весь имеющийся нептуний остается в водной фазе при экстракции растворителем. Способ обеспечивает лёгкость и селективность восстановления нептуния.



Для отделения нептуния от урана и плутония возможно применением метода возгонки. Фторирование отработанного ядерного топлива с помощью BrF_6 даёт летучие NpF_6 и UF_6 , которые отгоняются вместе с некоторыми летучими фторидами продуктов деления; различие в прочности комплексов с NaF позволяет разделить NpF_6 и UF_6 друг от друга. К сожалению, NpF_6 сорбируется и восстанавливается на NaF только при температурах $> 200^\circ$, т.е. в условиях, когда комплекс NaF- UF_6 имеет значительное давление паров. Это обстоятельство усложняет процесс разделения, в связи с чем необходимо поддерживать градиент температуры вдоль колонки с NaF. UF_6 задерживается в колонке при 100-150° тогда как NpF_6 сорбируется только по достижении зоны с 200°. Если через слой сорбента продувается сухой азот при 25° то NpF_6 превращается в комплекс нептуния (V) Na_3NpF_8 . Гексафторид урана возгоняется из его комплекса без изменения при нагревании до 250-270°. После удаления урана нептуний снова превращается в NpF_6 действием элементарного фтора при 450° и возгоняется из слоя NaF. Полнота извлечения нептуния в таком процессе составляет 97%.

9. ТОКСИЧНОСТЬ НЕПТУНИЯ

Нептуний и его соединения высокотоксичны. Для ^{237}Np ПДК в воздухе рабочих помещений $2,6 \cdot 10^{-3}$ Бк/м³ = $2,6 \cdot 10^{-6}$ Бк/л, в открытых водоемах 55,5 Бк/л.

Изотопы нептуния испускают α -частицы с высокими энергиями и β -частицы со средними энергиями. Попадание этих изотопов внутрь организма создает серьезную радиологическую опасность. Действие этих изотопов зависит от их физиологического поведения - степени усвоения, длительности задержки в организме, места отложения. Физиологическое поведение определяется валентным состоянием элемента и зависит от пути попадания в организм. Отмечают, что распределение ^{239}Np в животных тканях сходно с распределением Pu(VI) , который на 60-80% отлагается в костях. Радиобиологический период половинного выведения ^{237}Np из организма весьма велик и превышает 200 лет. Это приводит к серьезному радиационному поражению костной ткани. Радиотоксичность нептуния ниже, чем у плутония ввиду меньшей удельной активности. Предельно допустимые количества изотопов нептуния в организме: ^{237}Np - 0,06 мкКи (100 мкг), ^{238}Np , ^{239}Np - 25 мкКи (10^{-4} мкг) Для ^{237}Np ПДК в воздухе рабочих помещений $2,6 \cdot 10^{-3}$ Бк/м³.

Токсическое действие нептуния изучено в значительно меньшей степени, чем для плутония. Ввиду более слабой удельной активности изотопа ^{237}Np (по сравнению с изотопами плутония) радиотоксичность его меньше в соответствующей степени. Приводим предельно допустимую концентрацию ^{237}Np : 9 *расп/мин-м³* (воздух) и $2 \cdot 10^{-5}$ *расп/мин-л* (вода); ^{239}Np и ^{238}Np - 10^7 *расп/мин-м³* (воздух) и 22 *расп/мин-л* (вода). Предельно допустимые количества в организме: ^{237}Np - 0,06 мккюри (или 100 мкг), а ^{239}Np и ^{238}Np - 25 мккюри (или 10^{-4} мкг).

Ввиду небольшой удельной активности ^{237}Np химико-аналитические работы с ним проводят обычно или в герметичных защитных камерах («боксах»), или в тех же камерах со снятыми резиновыми перчатками и в вытяжных шкафах с открытой передней стенкой.

Изотоп ^{239}Np имеет мягкие - β^- и γ -излучения. При работе с этим изотопом в количествах, не превышающих 0,1 - 1 мкюри, достаточной защитой для работающего является слой органического стекла толщиной 1 см, из которого делают защитные окна боксов и вытяжных шкафов. При работе с большими количествами ^{239}Np применяется свинцовая защита или защита из специального тяжёлого стекла.

Резорбция производственной пыли, содержащей нептуний со средним диаметром частиц аэрозоля 3,2 мкм, из легких крыс в кровяное русло составляет 11,1%. При ингаляции водных растворов нептуния резорбция радионуклида была наименьшей для оксалата (20,7-26,6 %), а для нитрата в 2-3 раза выше. Наибольшее количество растворимых соединений ^{237}Np резорбируется в кровь в первые часы после ингаляции или интратрахеального введения. Скорость выведения из органов дыхания крыс описывается для растворимых соединений нептуния суммой нескольких экспонент. Значения наиболее медленно удаляемых фракций составили для цитрата 69% с $T_6 = 133$ сут, для нитрата - 16% с $T_6 = 132,5$ сут, для оксалата - 36,3 % с $T_6 = 131,5$ сут.

Величину всасывания нептуния из ЖКТ человека принимают равной 0,01, однако эта величина пересматривается в связи с установлением влияния эффекта массы на резорбцию нептуния. Действительно, в большинстве случаев поступление нептуния в организм человека не превышает 1 мг/кг массы тела, а при таких количествах резорбция элемента резко уменьшается. Поэтому приемлема величина резорбции нептуния, равная 10^{-3} .

При загрязнении ^{237}Np неповрежденных кожных покровов 30% радионуклида распределяется в слое толщиной 100 мкм и лишь 20% проникает в более глубокие слои. Суточная резорбция ^{237}Np при капельном загрязнении равна 0,1% поступившего на кожу количества. При сухом контактном загрязнении кожи проникновение нептуния в организм увеличивается в 2 раза.

При всех путях поступления резорбированная доля ^{237}Np распределяется между скелетом, печенью и почками. Хорошо растворимые соединения ^{237}Np (V) - цитрат, хлорид, нитрат - имеют скелетный тип распределения. При внутривенном введении этих соединений (рН = 3) радионуклид накапливается преимущественно в скелете - 68% введенного количества; в печени содержится до 12%, в почках менее 5%. При в/в введении оксалата или цитрата $^{237}\text{Np(IV)}$ (рН = 3) максимальное содержание радионуклида отмечено в печени (50%) и скелете (22-44% введенного количества). Шестивалентный ^{237}Np в меньшей степени, чем пятивалентный, накапливается в скелете (до 52%) и в большей в печени (до 23%), но сохраняет скелетный тип распределения. При уменьшении рН раствора пятивалентного нитрата ^{237}Np с 3 до 2 максимальное содержание радионуклида в скелете снижается до 44%, в печени - до 8,5%; скелетный тип распределения при этом сохраняется. Тип распределения четырехвалентного ^{237}Np , который первоначально является печеночным, изменяется на скелетный в отдаленные сроки, что объясняется более быстрым выведением радионуклида из печени.

При поступлении в органы дыхания в больших количествах ^{237}Np обладает острой химической токсичностью. После интратрахеального поступления его в количестве 1,4 МБк/кг массы тела все крысы погибают в момент введения. Введение 0,14-0,25 МБк/кг вызывает раннюю гибель крыс в 11,1-17,4%

случаев. ^{237}Np в количестве 1,1 кБк/кг массы тела не приводит к ранней гибели животных и не сокращает продолжительность их жизни. При поступлении в легкие оксалат ^{237}Np по критерию смертности эффективнее нитрата в 6 раз. Повреждение легких выражается обширными кровоизлияниями, массивной деструкцией альвеолярных перегородок и эпителиального слоя, отеком стромы. Причиной летальных исходов является закупорка дыхательных путей некротизированными массами. Морфологические изменения легких после введения нитрата ^{237}Np менее выражены, что связано с быстрой агрегацией в органах дыхания нитрата нептуния. При различных путях поступления остроэффективных количеств растворимых соединений ^{237}Np в периферической крови в первые сутки отмечается увеличение общего числа лейкоцитов за счет нейтрофилов, а также снижение числа лимфоцитов, которое при больших дозах достигает 30 % исходного значения. При одинаковых дозах в скелете в опытах с хроническим введением ^{236}Np остеосаркомы возникают в 1,5-4 раза чаще, чем при однократном введении. Выявлена высокая частота опухолей печени и почек (2—4 % при дозе 0,01-0,42 Гр), а также лейкозов (2-9 % при дозе в скелете 1-7 Гр).

Для ^{237}Np группа радиационной опасности А, $\text{МЗА} = 3,7 \cdot 10^3$ Бк; для ^{239}Np группа радиационной опасности В $\text{МЗА} = 3,7 \cdot 10^5$ Бк.

Для определения содержания нептуния в различных объектах используют кулонометрический (чувствительность $5 \cdot 10^{-7}$ г), рентгенофлуоресцентный ($2 \cdot 10^{-7}$ г), спектрофотометрический с арсеназо ($1 \cdot 10^{-7}$ г), люминесцентный ($5 \cdot 10^{-9}$ г) методы, а также радиометрический метод по α -излучению.

Табл. 33. Гигиенические нормативы нептуния.

Для категории А:

Радионуклид	Состояние радионуклида в соединении	Критический орган	ДС _А , Бк	ПДП, Бк/год	ДКА, Бк/л
^{237}Np	Р	Кость	$8,1 \cdot 10^2$	$1,9 \cdot 10^2$	$7,4 \cdot 10^{-8}$
	НР	Легкие	$2,9 \cdot 10^2$	$5,6 \cdot 10^3$	—
^{239}Np	Р	ЖКТ (НТК)	—	$3,7 \cdot 10^7$	—
	НР	ЖКТ (НТК)	—	$3,1 \cdot 10^7$	12,6

При работе с радиоактивными изотопами нептуния необходимо соблюдать санитарные правила и нормы радиационной безопасности с применением специальных мер защиты в соответствии с классом

работ. При аварийном поступлении нептуния в легкие промывание носоглотки и полости рта 2 % раствором фосфицина; лечебные ингаляции с 5—10 % раствором пентацина. Промывание желудка обильным количеством воды, очистительные клизмы. Дезактивация кожных покровов хозяйственным мылом, 5 % раствором пентацина, препаратом «Защита-7» и пастой 116.

Для ^{237}Np приняты следующие ориентировочные значения констант: а) максимально допустимая концентрация в воде $3 \cdot 10^{-5}$ мкКи/см³ = 0,45 нг/см³; в воздухе 10^{-12} мкКи/см³ = $15 \cdot 10^{-9}$ нг/см³; б) минимально-значимая активность 0,1 мкКи = 150 мкг; в) максимально допустимое поступление в организм $6 \cdot 10^{-2}$ мкКи = 71 мкг. ^{237}Np аккумулируется прежде всего в надпочечниках и костях.

При работе с ^{237}Np следует соблюдать следующие правила.

1. Работать с растворами ^{237}Np , содержащими не более 10-20 мг ^{237}Np , можно под сильной тягой, если она облицована пленкой, а вытяжное отверстие защищено фильтром. Следует надевать защитную одежду (комбинезон, хирургические перчатки) и пользоваться противопылевой маской.
2. Растворы ^{237}Np , содержащие более 20 мг ^{237}Np , и твердые препараты нужно перерабатывать в боксе.
3. Попавший в организм ^{237}Np можно легко вывести с помощью инъекций диэтилентриаминпентауксусной кислоты ($\text{H}_5\text{ДТПА}$).

Что касается радиоэкологических свойств нептуния, то при захоронении радиоактивных отходов в глубоких геологических формациях Neptunium-237 - самый мобильный актинид. Поэтому от него, как и от его материнского нуклида — америция 241, следует избавляться методом трансмутации. Из-за своего большого периода полураспада, нептуний в отходах становится основным источником радиации через 10000 лет. Поскольку неясно, что может случиться с захоронением в течение такого длительного периода времени, лучше заранее удалить нептуний из отходов.

Нептуний накапливается в коммерческих бытовых ионизационных датчиках дыма из-за от распада (обычно 0,2 микрограмма) типично) америция 241- источника ионизирующей радиации. Обладая периодом полураспада 432 лет, америций 241 в пожарном датчике образует 5 % нептуния через 22 года, и 10 % после 43 лет.

10. ПРИМЕНЕНИЕ НЕПТУНИЯ

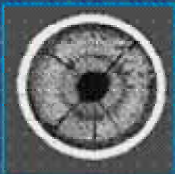
Нептуний-237 – нуклид, способный к цепному ядерному делению, поэтому теоретически его можно использовать как топливо быстрых реакторов или для создания ядерного оружия. Критическая масса ^{237}Np – 60 кг. Он обладает очень низким уровнем спонтанного деления, менее 0.05 делений/с-кг. Высокое значение критической массы (почти удвоенное по отношению к обогащенному ^{235}U) и высокая стоимость производства делают его в настоящее время непривлекательным для оружейного использования (следует, однако, помнить, что критическую массу всегда можно понизить имплозивной схемой атомной бомбы, а стоимость зависит от технологии, которую всегда можно улучшить). Определенное количество ^{237}Np обычно образуется из захвата нейтронов ^{235}U . Типичный энергетический реактор способен дать около 0.4 кг ^{237}Np на тонну горючего. Ядерные реакторы на быстрых нейтронах могут произвести значительно большее количество. Однако они же могут быть использованы для сжигания нептуния. Использование нептуния в виде топлива быстрых реакторов позволяет убить двух зайцев: получить энергию и избавиться от нуклида, опасного с экологической и

террористической точек зрения.

ВОВЛЕЧЕНИЕ В ТОПЛИВНЫЙ ЦИКЛ РАО И МИНОР АКТИНИДОВ.

РЕАКТОР НА БЫСТРЫХ НЕЙТРОНАХ МОЖЕТ РАБОТАТЬ С ТОПЛИВОМ, ВКЛЮЧАЮЩИМ В СЕБЯ ДО 15% ПРОДУКТОВ ДЕЛЕНИЯ, А ТАКЖЕ МИНОР АКТИНИДЫ.

Опыт включения минор-актинилов в топливные композиции и результаты облучения:



Микроструктура и микроструктура облученного (U,Np)O₂ топлива, выгорание 13.7%

- Разработана пирохимическая технология включения Np в оксидное топливо (5-20%)
- Экспериментально подтверждена работоспособность виброуплотненного ТВЭЛ с топливом (U,Np)O₂ в реакторе БОР-60 до выгораний ~19%
- Отсутствуют существенные отличия в работоспособности ТВЭЛов с (U,Np)O₂ топливом по сравнению с ТВЭЛами, содержащими UO₂ или (U,Pu)O₂
- Разработан пирохимический процесс соосаждения Am с МОКС-топливом (2-5%)
- Проверены методы разделения Am/PЗЭ в расплавах
- Разработаны специальные виброуплотненные мишени содержащие оксид америция с диоксидом урана или инертной матрицей

Рис. 27.

Технологические примеры того, что сделано Россией для использования нептуния и америция в качестве топлива быстрых реакторов.

Одним из компонентов облученного топлива, и соответственно радиоактивных отходов, являются минорактиниды – нептуний, америций, кюрий, которые

напрямую не используются как топливо. Сегодня топливо для быстрых реакторов позволяет принять и уничтожить эти компоненты в одном и том же реакторе. В результате заметно снижается радиотоксичность радиоактивных отходов, и через не очень большое количество времени после выгрузки топлива удаётся выйти на экологическое равновесие.

Младшие актиниды (в том числе – нептуний) деления могут выжигаться при подмешивании их к основному топливу или заключении в инертную матрицу в специальных сборках. На основе уже освоенных быстрых реакторов с натриевым теплоносителем при соблюдении условий безопасности возможно создание подкритических гибридных систем, включающих подкритический ядерный реактор и протонный ускоритель. Такие системы повышают эффективность выжигания младших актинидов до 40%. Расчеты показывают, что в реакторе тепловой мощностью 400 МВт выжигание минорных актинидов может составить до 125 кг (Np или Am) в год.

В России работоспособность виброуплотненных ТВЭЛов с топливной композицией (U, Np)O₂ (нептуния до 5%) экспериментально подтверждена в реакторе БОР-60 до выгорания ~20%. Послереакторные исследования продемонстрировали хорошую совместимость оболочки из сплава ЧС-68 с топливом (U, Np)O₂, структурную стабильность топлива и типичные для оксидного достехиометрического топлива распределения основных продуктов деления в облученном топливе. Показано отсутствие существенных отличий в работоспособности ТВЭЛов с (U,Np)O₂ топливом по сравнению с ТВЭЛами, содержащими UO₂ или (U,Pu)O₂ топливо.

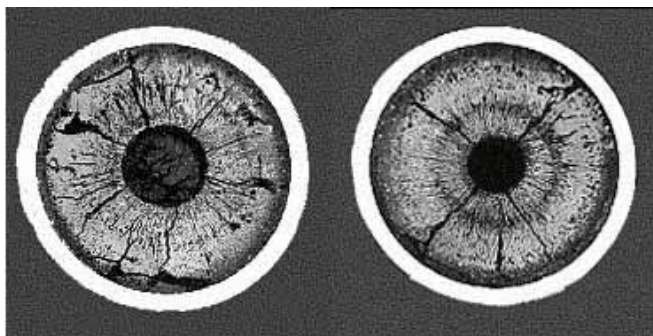
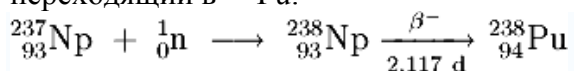


Рис. 28. Микроструктура облученного (U, Np)O₂ топлива, выгорание 13,7%.

²³⁷Np является основным источником получения ²³⁸Pu широко применяемого в космической технике и оборонной промышленности (как источник энергии на борту космического аппарата, для наземных навигационных буёв, в медицинском

оборудовании).

²³⁷Np захватывает нейтрон, образуя ²³⁸Np, бета-распадом с периодом полураспада 2 дня переходящий в ²³⁸Pu:



Изотоп нептуния ²³⁹Np является удобным и легко доступным индикатором при химических исследованиях.



Нептуний довольно часто используется в аппаратуре, предназначенной для детектирования нейтронов.

Рис. 29. Никелированная сфера нептуния, использовавшаяся в экспериментах по определению критической массы нептуния-237.