

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 $5s^25p^65d^{10}5f^46s^26d^17s^2$. 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.

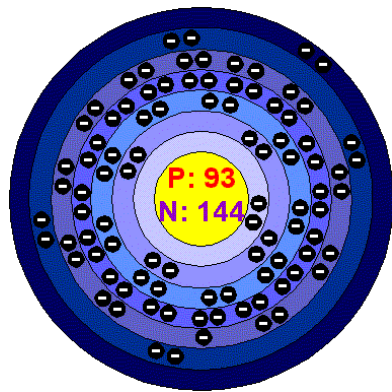


Рис. 4. Электронные оболочки атома нептуния: первая- 2, вторая- 8, третья- 18, четвёртая- 32, пятая- 23, шестая- 8, седьмая- 2 электрона

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 300K). Большая величина теплоёмкости обусловлена значительным электронным вкладом. Коэффициент линейного теплового расширения α -Np $4,1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (при 273K). Электрическое сопротивление: $120 \cdot 10^{-8} \Omega \text{ м}$. В α -Np не обнаружено магнитного упорядочения вплоть до температуры $1,7\text{K}$.

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 $1,8 \cdot 10^{-12}$.