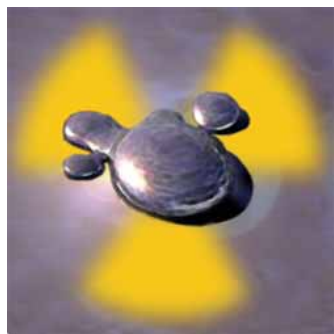


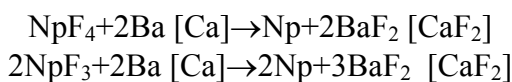
4. МЕТАЛЛИЧЕСКИЙ НЕПТУНИЙ



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.

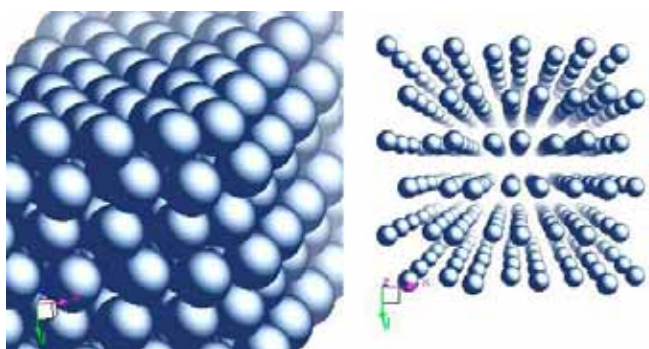


Рис. 5. Кристаллическая структура металлического нептуния.

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 NpO₂ водородом высокой чистоты при 1300о в присутствии благородных металлов приготовлен ряд интерметаллических соединений с ними. Восстановлением NpF₃ с помощью Al или Be при 1100-1200°. получены интерметаллические соединения нептуния: NpAl₂ кубической сингонии, NpAl₃ кубический, NpAl₄ ромбический, NpBe₁₃ 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.