

№р - №,

~~Катте~~ Соединения №р с
элементами V группы.
Нитраты №р!

Np N

Всп - 189 - VIII

1966

1) 13 Б642. Температура плавления и давление диссоциации монокрида нептуния. Olson W. M., Mulford R. N. R. The melting point and decomposition pressure of neptunium mononitride. «J. Phys. Chem.», 1966, 70, № 9, 2932—2934 (англ.)

Измерено давл. диссоциации для р-ции: $\text{NpN(тв.)} = \text{Np(жидк.)} + 0,5 \text{ N}_2(\text{г.})$ (2210—2830°); $\lg P = 8,193 - 29,54 \cdot 10^3/T + 7,87 \cdot 10^{-18} T^5$. NpN плавится конгруэнтно при $2830 \pm 30^\circ$ и $P_{\text{N}_2} \sim 10 \text{ атм.}$ Решетка NpN типа NaCl, $a = 4,8987 \pm 0,0005 \text{ \AA.}$ По резюме авторов

Всп - 189 - VIII
13 - 681 - дв

х. 1967. 13

Np -

-Cadmium

Np(NO₃)₂

1966

Redox reactions of the actinides. II. Kinetics for the reaction between neptunium(IV) and neptunium(VI) in nitrate solutions. A. G. Rykov and G. N. Yakovlev. *Radiokhimiya* 8(1), 27-32(1966)(Russ); cf. preceding abstr. The effect was studied of complex formation of Np(IV) and Np(VI) with nitrate ions on the kinetics of the reaction $\text{Np(IV)} + \text{Np(VI)} \rightarrow 2\text{Np(V)}$ by using the method described in Part I (*loc. cit.*). The main course of the reaction corresponds to the formation of an activated complex contg. a single NO_3^- . The thermodynamic functions were detd. for the formation of this complex and these are tabulated along with the functions for the formation of activated complexes in perchlorate, sulfate solns. GLJR

C.A. 1966. 64.13

18950e

Нр-нитраты

1966

23 В48. Нитраты нептуния. Laidler J. B. Neptunium nitrates. «J. Chem. Soc.», 1966, А, № 6, 780—784 (англ.)

Описано получение $\text{Np}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (I), $\text{NpO}_2(\text{NO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$ (II), $\text{NpO}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (III) упариванием р-ров HNO_3 , содержащих Np^{4+} или Np^{5+} . I—III имеют серую, зеленую, темно-розовую окраску соотв. При стоянии на воздухе $\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 1-2\text{H}_2\text{O}$ превращается в $\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (IV). Взаимодействием NpCl_4 или $\text{NpO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ с жидк. N_2O_5 синтезированы $\text{Np}(\text{NO}_3)_4 \cdot x\text{N}_2\text{O}_5$ (V) и $\text{NpO}_2 \cdot (\text{N}_2\text{O}_3)_2 \cdot \text{N}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (V), имеющие белую и розовую окраску. $\text{Np}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2,5\text{L}$ (VII), где L — диметилацетамид, получен взаимодействием $\text{NpCl}_4 \cdot \text{L}$ с AgNO_3 в сухом MeCN или I с L в ац. I разлагается до NpO_2 при т-ре $>50^\circ/10^{-3}$, а II — при т-ре $>220^\circ/10^{-3}$. Аналогично до NpO_2 разлагается III. При $\sim 20^\circ$ и длительной откачке V

X. 1966. 23

теряет полностью N_2O_5 , а слабое нагревание V приводит к окислению Np^{4+} в Np^{5+} . Методом ТГА показано, что V имеет т. разл. $>80^\circ/10^{-3}$ и плато при $190-210^\circ$ из $110-340^\circ$. VII выделяет окислы азота при т-ре $>65^\circ$, а при $85-90^\circ$ плавится, сообщая расплаву желто-зеленую окраску. На основе ИК-спектров I—VI сделан вывод о наличии ковалентной связи в них. Авторы считают, что полосы в области $759, 961, 952$ и 961 см^{-1} относятся к колебаниям $Np=O$ в II—IV, VI соотв., а полосы в области 3400 и 1630 см^{-1} в I—IV относятся к деф. и вал. кол. групп $O-H$ и $H-O-H$. По данным ИК-спектров предположено, что VI имеет строение $NO_2+[NpO_2(NO_3)_3 \cdot H_2O]^-$. Измерена магнитная восприимчивость синтезированных соединений, а также проведен рентгеноструктурный анализ.

Ю. Глубоков

$[MnO_2]^{3+}$, $[UO_2]^{3+}$, $[PuO_2]^{3+}$ VIII 3105
 $[MnO_2]^{3+}$ (Kp) 1966

Шилин И.В., Назаров В.К.,

"Радиохимия", 1966, 8, № 5, 514-519.

Комплексообразование нептуния /IV/ с
нитрат- и хлорид-ионами



NpO_2Ce^+ , $\text{NpO}_2\text{NO}_3^+$ (Kp) & 1970
VIII 3705

Al-Niaimi N.S., Wain A.G., McKay H.A.C.

J. Inorg. and Nucl. Chem., 1970, 32, N3,
977-986 (ann.)

Stability constants of the chloride and
nitrate complexes of neptunium (V) and
neptunium (VI).

P.H. Nuss, 1970

18B131

○ 6 B (P)

$\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ [70BRA/C013] 1970

S_{298}° Brandt F. R., Cobble M. W.
 $\Delta_f H_{298}^\circ$ "The thermodynamic functions
 $\Delta_f G_{298}^\circ$ of neptunium(V) and neptunium(VI)"
Inorg. Chem. 1970, 9, p 912-914.

(en. 05)

$$S_{\text{in}}^{\circ}(\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}, \text{s}, 298,15\text{K}) = (516,306 \pm 8,000) \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}, \text{s}, 298,15\text{K}) = -(3808,241 \pm 5,022) \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_f G_{298}^{\circ}(\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}, \text{s}, 298,15\text{K}) = -(2428,069 \pm 5,565) \text{ KJ mol}^{-1}$$

1970

21 Б633. Термодинамические функции пентавалентного и шестивалентного нептуния. Brand J. R., Cobble J. W. The thermodynamic functions of neptunium (V) and neptunium (VI). «Inorg. Chem.», 1970, 9, № 4, 912—917 (англ.)

Измерена р-римость $\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при 25° , равная $2,95 \pm 0,26$ моль/1000 г H_2O . В микрокалориметре ($V_1 = 10$ мл) определена теплота р-рения $\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ до конечной конц-ии $\text{Np}(6+) \sim 2 \cdot 10^{-3}$ М: $\Delta H = -5,160 \pm 0,130$ ккал/моль. Измерена теплота р-ции $2\text{NpO}_2^{2+}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) = 2\text{NpO}_2^+(\text{aq}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) + \text{O}_2(\text{газ.})$ при конц-ях $\text{Np}(6+) \sim 1,38 \cdot 10^{-2}$ М, $\text{H}_2\text{O}_2 \sim 4,6 \cdot 10^{-2}$ М и ионной силе $8,8 \cdot 10^{-2}$, с поправками на теп-

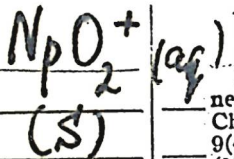
41



V. 1970. 21

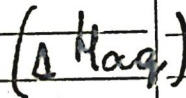
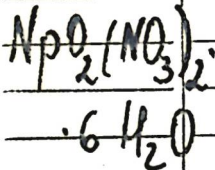


ловые эффекты выделения O_2 и р-рения N_2 и O_2 в воде
 оказавшаяся равной $-10,60 \pm 0,15$ ккал/моль. Исследо-
 вана р-ция $NpO_2^+(aq) + H^+(aq) = NpO_2^{2+}(aq) + 0,5H_2O$
 (газ.) при различных конц-иях $Np(5+)$; $Np(6+)$; H^+ ;
 экстраполяцией на бесконечное разбавление найден по-
 тенциал пары $NpO_2^{2+}/NpO_2^+ E^0 = -1,236 \pm 0,01$ в. Оцене-
 ны энтропии $NpO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ($-123,4 \pm 1,1$ э. е.);
 $NpO_2^{2+}(aq)$ (-20 э. е.) и $NpO_2^+(aq)$ ($-6,2 \pm 0,2$ э. е.).
 П. М. Чукуров



Np - calg

1970



115398q Thermodynamic functions of neptunium(V) and neptunium(VI). Brand, John R.; Cobble, J. W. (Dep. of Chem., Purdue Univ., Lafayette, Indiana). *Inorg. Chem.* 1970, 9(4), 912-17 (Eng). The soly. and heat of soln. of $\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ have been measured, giving values for the free energy and heat of soln. of $-2940 \text{ cal mole}^{-1}$ and $5060 \text{ cal mole}^{-1}$, resp. Estn. of the entropy of $\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ as $123.4 \text{ gibbs mole}^{-1}$ then fixes the entropy of $\text{NpO}_2^{2+}(aq)$ as $-20 \pm 2 \text{ gibbs mole}^{-1}$. The heat of redn. of $\text{NpO}_2^{2+}(aq)$ to $\text{NpO}_2^+(aq)$ by H_2O_2 was $-10,310 \text{ cal mole}^{-1}$ and E° for the NpO_2^{2+} - NpO_2^+ couple was measured as -1.236 V . These data permit calcn. of the entropy of $\text{NpO}_2^+(aq)$ as $-6.2 \pm 2 \text{ gibbs mole}^{-1}$. By comparison of the E° for the NpO_2^{2+} - NpO_2^+ electrode and the formal potential reported elsewhere, corrections could be estd. for adjusting the UO_2^{2+} - UO_2^+ , PuO_2^{2+} - PuO_2^+ , and AmO_2^{2+} - AmO_2^+ formal potentials to true E° values. These were -0.163 , -1.013 , and -1.70 V , resp.

RCHH

C.A. 1970.72.22

1970
 $\text{NpO}_2^+ \text{aq. (S)}$ NpO_2 8
 $\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} (\Delta H_{\text{aq}})$ VIII 3721
Brand J. R., Cobble J. W.,
Inorg. Chem., 1970, 9, No 4, 912-17 (ann.)
Thermodynamic functions of
neptunium (V) and neptunium (VI)

B, M 6 (9)



CA, 1970, 72, No 2, 115398g

$\text{Pu}(\text{NO}_3)^{2+}$, $\text{Pu}(\text{NO}_3)_2^+$, $\text{Pu}(\text{NO}_3)_3$ 8 1970
 $\text{Am}(\text{NO}_3)^{2+}$, $\text{Am}(\text{NO}_3)_2^+$, $\text{Am}(\text{NO}_3)_3$

$\text{U}(\text{NO}_3)_4$, $\text{Np}(\text{NO}_3)_4$, $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4$ VIII 3790
 NpO_2NO_3 a sp. (Kgsd.)

John H. Knoch W.

Radiochim. Acta, 1970, 13(1), 1-5
Determination of stability constants of some actinide complexes.

PA 107073 120104572

NpCe^{3+} , NpCe_2^{2+} , NpNO_3^{2+} , 8 1971
 $\text{Np}(\text{NO}_3)_2^{2+}$, NpO_2Ce^+ , $\text{NpO}_2\text{NO}_3^+$, NpO_2Ce ,
 $\text{NpO}_2\text{Ce}_2^-$, NpO_2NO_3 , $[\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_2]^-$ VIII 5139
Danesi P.R., Chiazzi R., Scibona G.,
D'Alessandro G.

J. Inorg. and Nucl. Chem. 1971, 33, 110, 3503-3510 (3/71)
stability constants of nitrate and chloride
complexes of Np(IV) , Np(V) and Np(VI) ions
Pisani, 1972

7B101

16 B (9)

№ - комиссии

1971

№ (№03) X

12 В138. О комплексообразовании нептуния (IV) и плутония (IV) в нитратных растворах. Москвин А. И. «Ж. неорганич. химии», 1971, 16, № 3, 759—764

Методом экстракции трибутилфосфатом (ТБФ) изучено комплексообразование $\text{Np}(4+)$ в нитратных р-рах. Определена константа равновесия р-ции комплексообразования нитрата $\text{Np}(4+)$ с ТБФ, равная $1,33 \cdot 10^2$. При ионной силе, равной 2 и 4, вычислены общие константы устойчивости нитратных комплексов $\text{Np}(4+)$ с отношением M : адденд от 1 до 4. Значения их при μ 2 соотв. равны 6,8; 20,3; 35,4 и 35,1. Вычислены константы устойчивости комплексов $\text{Pu}(4+)$ с одной и двумя нитратогруппами.

Резюме

оборудование

X. 1971

12



+1



Np NO₃³⁺ ; Np(NO₃)₂²⁺ (Kp) 1972

VIII 5589

Барбанель Ю.А.,

Муравьёва Л.П.,

Радиохимия, 1972, 14, N3,

489-92

B

1948

 $\text{NpO}_2 \cdot \text{N}_3^-$

(Kегаг.)

88: 198692k Complex ions of neptunium(V) with nitrogen-containing ligands. Musikas, C.; Marteau, M. (USSR): *Radiokhimiya* 1978, 20(2), 253-6 (Russ). Spectrophotometric study in the near-IR region at ionic strength 5 showed formation of 5 NpO_2^+ complexes with azide and SCN^- of type $\text{NpO}_2\text{A}_n^{1-n}$ ($n = 1-5$; $\text{A} = \text{N}_3^-, \text{SCN}^-$). Stability consts. (β_n) are: N_3^- 11.9, 70.2, 168.5, 124.7, 25; SCN^- 7.2, 11.2, 7.7, 0.77, < 0.77 . The N_3^- complexes are inner sphere complexes.

C.A. 1948, 22, N26

$\text{NpO}_2\text{NO}_2(\text{aq})$ [48RAO/PAT].

1978

KaD, P. R. V. Patil, S. K.

„ Absorption spectra of Np(V)
in aqueous solutions.

Radiochem. Radioanal. Lett.

1978, 36, p. 169-175.

$\text{NpO}_2\text{NO}_2(\text{aq})$ [78 RAO/PAT]

1978

RAO, P. R. V., Patil S. K.

"Absorption spectra of Np(V) in aqueous solution"

Radiochem. Radioanal. Lett.

1978, 36, 169-175.

$\text{MnO}_2 \text{NO}_2 (\text{aq})$

[79RAO/GUD]

1979

Rao, P. R. V., Guddi, N. M., Bagawade S. V.,
Patil S. K., "The complexing of $\text{Mn}(\text{II})$
by some inorganic ligands"

J. Inorg. Nucl. Chem., 1979, 41, p 235-39.

NpN(K)

Om. 41 248

1997

127: 254293u Vaporization behavior of neptunium mononitride. Nakajima, Kunihisa; Arai, Yasuo; Suzuki, Yasufumi. (Department of Chemistry and Fuel Research, Japan Atomic Energy Research Institute, Oarai, Ibaraki, Japan 311-13). *J. Nucl. Mater.* 1997, 247, 33-36 (Eng), Elsevier. In connection with the concept of transmuting minor actinides such as Np to lighter nuclides with shorter half-lives, the partial pressure of Np(g) over NpN(s) was detd. and its thermodyn. functions were estd. The vaporization behavior of NpN(s) was investigated by mass spectrometry with a Knudsen-cell at 1690-2030 K. It is suggested from the vapor pressure measurements that NpN(s) decompd. into Np(l) and N₂(g). The free energy of formation of NpN(s) was evaluated by using the partial pressures of Np(g), the decompn. pressures of N₂(g) reported previously, and the free energy of formation of Np(g). The free energy of formation of NpN(s) obtained lay between those of UN and PuN reported in the literature.

(P, Δ_fH)



C.A. 1997, 127, n 18

Обзор.

Np NO_3^{3+}

Pu NO_3^{3+}

Конст. равн.

[98SPA/PU]

1998

Spahiu K, Puigdomenech I.

"On weak complex formation
re-interpretation of literature data
on the Np and Pu nitrate complexation."
Radiochim. Acta. 1998; 82, 413-419.

Om 41249 1999
NpN(у) Nakajima K., Arai Y., Suzuki Y.

J. Nucl. Materials, 1999, 275, 332-335

Kp,
Δφ
R Vaporization behavior of NpN
co-loaded with PuN.

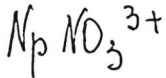
(перевод Б.Д.Ротозкиным)

$$\Delta_{\text{T}}^{\text{B}}(\text{T})(\text{NpN}, \text{s}) = -269000 \pm 17000 +$$

$$+ (74.0 \pm 8.4) \text{T}$$

(значение $\Delta_{\text{T}}^{\text{B}}(\text{NpN})$ хорошо согласуется
с данными [97NAK/ARA]

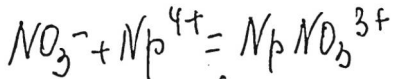
J. Nucl. Mater., 1997, 247, p. 33



Zemire R. F. et al.

2001

Chemical Thermodynamics of Np and Pu
p. 47. Amsterdam et al., Elsevier, 2001



$$\log_{10} K^\circ = (1,800 \pm 0,150)$$

$$\Delta_z G_{298}^\circ = (-10,845 \pm 0,856) \text{ kJ mol}^{-1}$$

NpNO_3^{3+} Yemire R. F. et al. 2001
Chemical Thermodynamics of Np and Pu. p. 41
 $\Delta_f G_{298}^\circ = -613,413 \pm 5,564$

Amsterdam et al., Elsevier, 2001.

$\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ Lemire R. F. et al. 2001.

Chemical Thermodynamics of Np and Pu
p. 41.

$$\Delta_f G_{298}^\circ = -2428,069 \pm 5,565 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H_{298}^\circ = -3008,241 \pm 5,022 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$S_{298}^\circ = 516,306 \pm 8,000 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Amsterdam et al., Elsevier, 2001.

Np N(ox) Lemire R. E. et al. 2001
Chemical Thermodynamics of Np and Pu
(p. 91)

$$\Delta_f G_{298}^0 = -270,043 \pm 5,026 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H_{298}^0 = -294,600 \pm 5,000 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$S_{298}^0 = 63,900 \pm 1,500 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$C_{p,298}^0 = 48,200 \pm 0,900 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Amsterdam et al., Elsevier, 2001

