

Np - J - O

VIII-14

1988

Np OF₃Np O₂ F₂

(82987p) Neptunium(V) and -(VI) oxyfluorides. Bagnall, K. W.; Brown, D.; Easey, J. F. (Chem. Div., At. Energy Res. Estab., Harwell, Engl.). *J. Chem. Soc., A* 1968, (9), 2223-7 (Eng). NpOF₃ and NpO₂F₂ are obtained by treating Np₂O₅ and NpO₂.H₂O, resp., with anhyd., gaseous HF. NpO₂F₂ can be prepd. by a variety of other methods including direct fluorination of Np₂O₅ or NpO₂.H₂O at 350° and 225°, resp. Attempts to reduce NpO₂F₂ to NpO₂F have resulted in the formation of pentavalent oxyfluoride products of variable compn. X-ray powder diffraction patterns for products in the range of compn. NpO_{1.96}F_{1.03}-NpO_{1.8}F_{1.4} are identical. Some chem. properties, ir spectra, and x-ray powder diffraction results are reported for these oxyfluorides.

RCGF

C.A. 1988. 69. 20

М.С. П. (К.С.)

VIII 942

1968

К.С. П. Б.Н., К.С. П. Б.Н. П.С. П.С. П.С.
Р.С. П.С. П.С. П.С. П.С. П.С. П.С. П.С.
К.С. П.С. П.С. П.С. П.С. П.С. П.С. П.С.
П.С. П.С. П.С. П.С. П.С. П.С. П.С. П.С.

Р.С. П.С. П.С.
П.С. П.С.

4 29 (9)

NpO₂F₂

NpO₂F

K_c

BP-VII-4

1968

117581k) The fluoride complexes of neptunyl(VI). Sten
Ahrlund and Lars Brandt (Univ. Lund, Lund, Swed.). ~~Acta~~
~~Chem. Scand.~~ 22(1), 106-14(1968)(Eng). The complex forma-
tion between neptunyl(VI) and fluoride ions in aq. soln. was in-
vestigated at 21° by an extn. method involving equilibration of
the neptunyl(VI) between the aq. phase and a soln. of Bu₂HPO₄
(DBP) in CCl₄. To prevent the hydrolysis of neptunyl(VI), and
also to keep the DBP in the org. phase, as is desired, the aq. phase
must have a fairly high acidity. As ionic medium in this phase,
M HClO₄ was therefore chosen. The volatility of this medium
also facilitates the anal. procedure. Within the range of concns.
investigated (neptunyl(VI) ≤ 0.44 millimolar; HF ≤ 4.51M),
only the 2 complexes NpO₂F⁺ and NpO₂F₂ are formed. Their
"acid" stability consts. are β₁* = 8.6 ± 2.1 and β₂* = 13 ± 3,
resp. Further, the const. for the DBP extn. reaction is K = (2.0
± 0.1) × 10⁴. The fluoride complexes of neptunyl(VI) are
weaker than those of uranyl(VI). RCMW

C.A. 1968. 68. 24

№ 074

1975

Дробышевский Ю.В.

Термин. "XI Менделеевский съезд"
по общ. и прикл. химии
Стабильн. Р-р. докл. и сообщ. №1"
с. "наука" 1975, 197.

(см № F5; III)

1978

PrOF_4
 PrF_6

синтез,
 св-ва

16 В12. Синтез и некоторые свойства PrOF_4 и PrF_5 .
 Дробышевский Ю. В., Серик В. Ф., Соколов В. В., Тульский М. Н. «Радиохимия», 1978, 20, № 2, 238—243

Взаимодействием PrO_2 с KPrF_2 в безводн. HF или гидролизом PrF_6 в среде HF с добавлением 1 капли H_2O получен PrOF_4 (I). Взаимодействием PrF_4 с KPrF_2 в HF получен белый кристаллич. PrF_5 (II). Найдено, что I — нелетучее красно-коричневое в-во, устойчивое в отсутствие влаги, но на воздухе гидролизующееся до PrO_2F_2 . При р-рении в H_2O I образует р-ры $\text{Pr}(6+)$. Азотнокислые р-ры II устойчивы и не содержат $\text{Pr}(4+)$ и $\text{Pr}(6+)$. Методом термоманометрии с контролем продуктов термич. разложения весовым, хим. и спектральными (ИК-, КР-) методами изучено термич. разложение I, II. Показано, что I разлагается в 2 стадии. При $130—140^\circ$ I образует PrO_2F_2 , PrOF_4 и PrF_6 , а затем при $230—270^\circ$ — смесь PrO_2F_2 и PrF_6 . При термич. разложении II выше 80° образуются промежут. фториды состава Pr_2F_9 , Pr_4F_{17} и др., а конечным продуктом яв-

Х. 1978, № 16

5-
ляется NpF_4 . Сравнение р-ций окисления NpO_2 и UO_2 с помощью K_2F_2 в HF показало, что подобно процессам в водн. р-рах, окисление протекает через образование промежут. соединений со степенью окисления Np и U , равной $(5+)$ и $(6+)$ соотв. Р-ции окисления, особенно низкотемпературные, протекают ступенчато, и ход р-ции зависит от состава исходных соединений, причем неустойчивость соединений оказывает решающее влияние на механизм р-ций. Сделан вывод, что неводные р-ры K_2F_2 можно использовать для определения механизма р-ций фторирования. Н. А. Добрынина

12
10

Оксидторуге Np

1984

Lemire R.J.

At. Energy Can. Ltd.,
терлеурум. [Rep.] AECL 1984,
св-ва AECL-7817, 60pp.

(св. Np^{3+} , Np^{4+} ; I)

NpO_2F_2

1992

21 Б3128. Исследования сублимации NpO_2F_2 . Sublimation studies of NpO_2F_2 / Kleimschmidt P. D., Lau K. H., Hildenbrand D. L. // J. Chem. Phys. — 1992. — 97, № 4. — С. 2417—2421. — Англ.

Методом МС изучены летучие продукты, сублимирующиеся при нагреве NpO_2F_2 в эффузионной ячейке Кнудсена. Механизм термич. разложения NpO_2F_2 сходен с механизмом разложения ThOF_2 , но не UO_2F_2 . Он дается схемой: $2 \text{NpO}_2\text{F}_2(\text{тв.}) = \text{NpO}_2(\text{тв.}) + \text{O}_2(\text{газ}) + \text{NpF}_4(\text{газ})$. Анализ на основе второго закона термодинамики измеренных давл. NpF_4 при т-рах 820—985 К позволил определить изменения энтальпии и энтропии в этой р-ции при т-ре 298 К соотв.: $556,8 \pm 12,2$ кДж/моль и $324,4 \pm 13,8$ Дж/К·моль. С использованием лит. данных отсюда вычислена энтальпия образования NpO_2F_2 (тв.), равная $-1608 \pm \pm 10$ кДж/моль и энтропия образования, равная $147 \pm \pm 9$ Дж/К·моль.

В. Е. Скурат

($P, K_p, \Delta H_f$)

X. 1993, № 2

$\text{NpO}_2\text{F}_2(\text{s})$

1992

117: 179369m Sublimation studies of difluorodioxoneptunium (NpO_2F_2). Kleinschmidt, P. D.; Lau, K. H.; Hildenbrand, D. L. (Nucl. Mater. Technol. Div., Los Alamos Natl. Lab., Los Alamos, NM 87545 USA). *J. Chem. Phys.* 1992, 97(4), 2417-21 (Eng). By using Knudsen effusion mass spectrometry, the authors have identified the following reaction as the sublimation decomposition mechanism of $\text{NpO}_2\text{F}_2(\text{s})$: $2\text{NpO}_2\text{F}_2(\text{s}) = \text{NpO}_2(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) + \text{NpF}_4(\text{g})$. From second-law anal. of the measured pressures of $\text{NpF}_4(\text{g})$ over the temp. range 820-985 K, the derived enthalpy change at 298 K is 55.8 ± 12.2 kJ/mol and the entropy change is 342.4 ± 13.8 J/K mol. From these values and enthalpies of formation and entropies reported in the literature for the other species, the authors calc. the enthalpy of formation of $\text{NpO}_2\text{F}_2(\text{s})$ to be -1608 ± 10 kJ/mol and the entropy to be 147 ± 9 J/K mol.

$(\Delta H, \Delta S)$

C. A. 1992, 117, N 18

NpO_2F_2 [2000 RAN/FUG] 2000

(or) Rand, M. H., Fuger, J.,

"The thermodynamic properties
of the transuranium halides: Part 1,
Neptunium and plutonium halides"

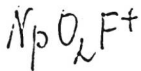
European Commission Joint Research
Centre report 17332 EN, ITU, Karlsruhe
2000

$\text{NpO}_2\text{F}(\text{aq})$ Lemire R. J. et al. 2001

Chemical Thermodynamics of Np and Pu. p. 41.

$$\Delta_f G_{298}^0 = -1196,138 \pm 5,923$$

Amsterdam et al., Elsevier, 2001



Zemire R. J. et al.

2001

Chemical Thermodynamics of Np and Pu.
p. 41.

$$\Delta_f G_{298}^{\circ} = -1103,548 \pm 5,672 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

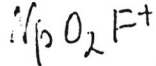
Aonsterclam et al, Elsevier, 2001

$\text{NpO}_2\text{F}_2(\text{aq})$ Lemire R.J. et al. 2001

Chemical Thermodynamics of Np and Pu. p.41.

$$\Delta_f G_{298}^{\circ} = -1402,366 \pm 5,801 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

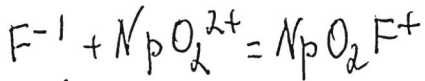
Amsterdam et. al., Elsevier, 2001



Zemire R. J. et al.

2001

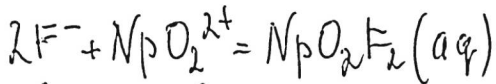
Chemical Thermodynamics of Np and Pu
p. 44. Amsterdam et al.; Elsevier, 2001



$$\log_{10} K^\circ = (4,570 \pm 0,040)$$

$$\Delta_r G_{298}^\circ = (-26,086 \pm 0,400) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$\text{NpO}_2\text{F}_2(\text{aq})$ Lemire R. J. et al. 2001
Chemical Thermodynamics of Np and Pu.
p. 47. Amsterdam et al., Elsevier, 2001



$$\log_{10} K^0 = (7,600 \pm 0,080)$$

$$\Delta_r G_{298}^0 = (-43,381 \pm 0,454) \text{ kJ mol}^{-1}$$



NpO₂F₂

[92 GRE/FUG]

1992

(v)

Grenthe, J., Fuger, J., Konings R. J. M.,
Lemire, R. J., Muller A. B., Nguyen-Trung, C.,
Wanner H., Chemical Thermodynamics
of Uranium, vol. 1 of Chemical Thermody-
namics, Amsterdam: Elsevier Science
Publishers B.V. 1992.