# Устойчивость нептуния(V) в концентрированных растворах уксусной кислоты

## © А. В. Гоголев\*<sup>*a*</sup>, В. П. Шилов<sup>*a*</sup>, А. А. Бессонов<sup>*a*</sup>, А. М. Федосеев<sup>*a*</sup>

Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, 119071, Москва, Ленинский пр., д. 31, корп. 4; \*e-mail: gogolev@ipc.rssi.ru

Получена 05.08.2018, после доработки 24.02.2019, принята к публикации 25.02.2019 УДК 546.799.3

Ацетат Np(V) в ледяной уксусной кислоте и водных уксуснокислых растворах устойчив к диспропорционированию и находится в равновесии с осадком NpO<sub>2</sub>(Ac)·H<sub>2</sub>O. За время обезвоживания с помощью избытка уксусного ангидрида Np(V) диспропорционирует. Обратный процесс репропорционирования имеет место после внесения избытка воды в безводную уксусную кислоту, содержащую уксусный ангидрид, Np(IV) и Np(VI). Внесение HClO<sub>4</sub> вызывает быстрое диспропорционирование Np(V) в безводной уксусной кислоте и концентрированных уксуснокислых растворах. В спектрах взвесей в концентрированной уксусной кислоте, содержащих Np(V) и ацетат калия, имеются полосы поглощения с максимумами при 990 и 1020 нм, отнесенные нами к анионам NpO<sub>2</sub>(Ac)<sub>3</sub><sup>2–</sup> и частицам соединения K<sub>2</sub>NpO<sub>2</sub>(Ac)<sub>3</sub> соответственно.

Ключевые слова: нептуний(V), уксусная кислота, диспропорционирование.

### DOI: 10.1134/S0033831119050010

Нептунилтриацетат натрия был одним из первых полученных соединений Np [1, 2]. За прошедшее время накоплен значительный объем информации, относящейся к взаимодействию ацетат-ионов с ионами Np различной валентности в твердой и жидкой фазе и подробно цитированной в работах [3, 4]. Тем не менее, интерес к этой теме сохраняется и в настоящее время [5]. Ион NpO<sub>2</sub><sup>+</sup>, способный координировать до трех ацетат-ионов, является наиболее устойчивой формой в водных уксуснокислых растворах. Мы предположили, что при увеличении концентрации уксусной кислоты (HAc) устойчивость нептуноил-ионов снижается подобно тому, что наблюдается в случае Am(V) [6]. Реакция диспропорционирования Np(V)

$$2NpO_{2}^{+} + 4H^{+} \rightleftharpoons NpO_{2}^{2+} + Np^{4+} + 2H_{2}O(K_{1})$$
(1)

протекает обычно либо в сильнокислых средах, либо в присутствии лигандов, образующих комплексы с Np(IV) и Np(VI), либо в растворах с пониженным содержанием воды. В представленной работе изучена устойчивость Np(V) в концентрированных растворах уксусной кислоты.

#### Экспериментальная часть

В работе использованы соединения изотопа  $^{237}$ Np, преимущественно NpO<sub>2</sub>Ac·H<sub>2</sub>O. Хлорная кислота х.ч. содержала 11 моль/л HClO<sub>4</sub> и 29.6 моль/л H<sub>2</sub>O. Уксусная кислота (HAc) и уксусный ангидрид (CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O (Ac<sub>2</sub>O) имели квалификацию ч.д.а. Растворы ацетата лития (LiAc) готовили из CH<sub>3</sub>COOH и LiOH. Соединения KNpO<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)·*n*H<sub>2</sub>O (*n* ~ 2) и K<sub>3</sub>NpO<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·*n*H<sub>2</sub>O осаждали из растворов K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> согласно работе [7]. При необходимости использовали дважды дистиллированную воду.

Была сделана попытка получать раствор Np(VI) путем озонирования взвесей 2 ммоль/л Np(V) в уксусной кислоте, содержащей 2.6 моль/л H<sub>2</sub>O. Относительно быстро (~5 мин) Np(V) переходит полностью в Np(VI). В спектре оптического поглощения таких растворов присутствует только полоса поглощения с максимумом около 1220 нм. Однако при дальнейшем озонировании в растворе снова появляется Np(V). После прекращения озонирования в растворе также быстро возникает Np(V). Вероятно, во время и после окончания озонирования имеет место взаимодействие Np(VI) с продуктами реакции озона с растворителем.

Присутствие валентных форм Np контролировали спектрофотометрически в кварцевой кювете (l = 1 см) на приборе Shimadzu UV 3101 PC (Япония) в диапазоне 380–1300 нм. Для расчетов концентрации Np использовали полосу поглощения аква-иона около 980 нм {молярный коэффициент погашения  $\varepsilon = 395$  л/(моль см) [8]}. Так как положение максимумов полос поглощения зависит от состава раствора, были изучены спектры поглощения ацетатно-уксуснокислых растворов ионов Np.

ИК спектры твердых соединений регистрировали на приборе UR-20 (бывшая ГДР). Для приготовления твердых матриц, содержащих соединения Np, использовали плавленый KBr.

#### Результаты и обсуждение

Нептуноил-ионы NpO<sub>2</sub><sup>+</sup> в ацетатных и уксуснокислых растворах образуют осадок NpO<sub>2</sub>Ac·H<sub>2</sub>O, растворимость которого снижается при уменьшении концентрации воды [9]. В процессе синтеза необходимого нам в исследованиях ацетата нептуноила нами было отмечено, что в спектрах ледяной уксусной кислоты после отделения осадка NpO<sub>2</sub>Ac·H<sub>2</sub>O появляются слабые полосы оптического поглощения, вероятно, принадлежащие Np(IV) и (VI). В дальнейшем были выполнены эксперименты, необходимые для выяснения устойчивости Np(V) в концентрированных уксуснокислых растворах.

В результате добавления в ледяную уксусную кислоту ацетата нептуноила NpO<sub>2</sub>(Ac)·H<sub>2</sub>O мы получили взвеси, пригодные для записи спектров оптического поглощения. В спектрах таких взвесей присутствуют явно выраженные полосы поглощения с максимумами ( $\lambda_{\text{макс}}$ ) при 980.2–980.7 и 1008 нм (рис. 1, спектр *1*). Центрифугирование приводит к отделению взвеси и исчезновению принадлежащей ей полосы поглощения с  $\lambda_{\text{макс}} = 1008$  нм (рис. 1, спектр *2*).

В растворе остается полоса с  $\lambda_{\text{макс}} = 980.7$  нм, обусловленная, вероятно, равновесной смесью акваионов и моноацетатных комплексов Np(V)

$$NpO_2(Ac)_{aq} \rightleftharpoons NpO_{2aq}^+ + Ac^-.$$
 (2)

Внесение в содержащую Np(V) ледяную уксусную кислоту уксусного ангидрида вызывает исчезновение полосы поглощения Np(V) ( $\lambda_{\text{макс}} = 982 \text{ нм}$ ) и рост полос в области поглощения Np(IV) ( $\lambda_{\text{макс}} = 733 \text{ нм}$ ) и Np(VI) ( $\lambda_{\text{макс}} = 1249 \text{ нм}$ ) (рис. 1, спектр 3). Такие изменения связаны с удалением из ледяной уксусной кислоты примеси воды по реакциям

$$(Ac)_2O + H_2O + HAc \rightarrow 3HAc.$$
 (3)

Замещение молекул воды ацетат-ионами или молекулами уксусной кислоты смещает равновесие реакции (1) вправо. Автокаталитическая реакция (3) протекает в концентрированных растворах уксусной кислоты достаточно быстро [10]. Реакция (1) также относительно быстрая. Например, к 0.95 мл раствора, содержащего 16.6 моль/л НАс + 1.7 моль/л H<sub>2</sub>O + 0.53 моль/л HClO<sub>4</sub> + NpO<sub>2</sub>(Ac) добавили 0.3 мл  $(Ac)_2O$ . Полоса поглощения с  $\lambda_{\text{макс}} = 980.7$  нм и начальной оптической плотностью 0.57 в полученном растворе исчезла полностью через 28 мин после смешивания. В таком процессе параллельно протекают реакции (2) и (3) и смещается в правую сторону равновесие (1). Безводную уксусную кислоту при необходимости получали, добавляя в НАс (Ас)<sub>2</sub>О, и хранили до начала экспериментов ~20 ч.

Обратный процесс репропорционирования протекает при добавлении  $H_2O$  к смешанному растворителю HAc–(Ac)<sub>2</sub>O, содержащему Np(IV) и Np(VI). Избыток воды удаляет из раствора (Ac)<sub>2</sub>O и смещает равновесие реакции (1) влево вследствие протекания реакций (2) и (3) и гидратации возникающих ионов Np(V). В HAc, содержащей ~0.06 моль/л H<sub>2</sub>O, Np(IV) и Np(VI) полностью превращаются в Np(V) за ~40 мин.



Рис. 1. Спектры растворов и взвеси, содержащих NpO<sub>2</sub>(Ac): 1 -взвесь 1.6 мг NpO<sub>2</sub>(Ac)·H<sub>2</sub>O в 17.5 моль/л HAc; 2 -раствор после центрифугирования вышеуказанной взвеси; 3 -[HAc] = 14, [(Ac)<sub>2</sub>O] = 2.1,  $\sum$ [Np] =  $6 \cdot 10^{-4}$  моль/л; 4 -[HAc] = 15.2, [(Ac)<sub>2</sub>O] = 0.25, [HClO<sub>4</sub>] = 0.4,  $\sum$ [Np] =  $1.76 \cdot 10^{-3}$  моль/л.

Значение константы равновесия  $K_1$  зависит от соотношения концентраций НАс, H<sub>2</sub>O и HClO<sub>4</sub>. Например, в HAc, содержащей 0.9 моль/л HClO<sub>4</sub> + 5.3 моль/л H<sub>2</sub>O  $K_{\text{равн}} = 0.217$ . В безводной уксусной кислоте, содержащей HClO<sub>4</sub>, Np(V) полностью диспропорционирует в соответствии с реакцией (1). Пример спектра раствора, полученного в результате полного диспропорционирования Np(V), приведен на рис. 1, спектр 4.

Спектры ионов Np в растворах, содержащих ацетаты лития или калия, свидетельствуют о присутствии различных комплексных форм.

Для ионов Np(IV) наблюдается сдвиг  $\lambda_{\text{макс}}$  в сторону длинных волн и уменьшение коэффициентов погашения. Например, в спектре 4 на рис. 1  $\lambda_{\text{макс}}$  находятся при 731 и 974 нм. Полоса с  $\lambda_{\text{макс}}$  973 нм в значительной степени перекрывается с полосой поглощения Np(V) с  $\lambda_{\text{макс}}$  980.7 нм. Смещение полосы поглощения Np(IV) с интервале  $\lambda_{\text{макс}}$  723–733 нм в водно-органическом растворителе ранее наблюдали в работе [10]. В растворе, содержащем 13 моль/л НАс + 2.3 моль/л (Ac)<sub>2</sub>O + 0.4 моль/л HClO<sub>4</sub>, значения  $\lambda_{\text{макс}}$  для Np(IV) составляют 731.4 и 973.6 нм. Вероятно, в ацетатных и уксуснокислых растворах имеет место образование полимерных частиц Np(IV), как это происходит в уксуснокислых растворах Pu(IV) [11].

В спектре Np(VI)  $\lambda_{\text{макс}}$  и є также зависят от [H<sup>+</sup>] и [H<sub>2</sub>O]. Значительный рост  $\varepsilon_{\text{макс}}$  для Np(VI) может быть объяснен полным замещением молекул воды на молекулы недиссоциированной НАс в координационной сфере иона металла. Подтверждением этого предположения может быть рост  $\varepsilon_{\text{макс}}$  при увеличении концентрации HClO<sub>4</sub> и (Ac)<sub>2</sub>O. Для раствора, содержащего 16.7 моль/л HAc + 0.5 моль/л (Ac)<sub>2</sub>O + 4.54·10<sup>-3</sup> моль/л Np(VI),  $\lambda_{\text{макс}} = 1252$  нм и  $\varepsilon_{1251} =$  119 л/(моль см). Максимальный сдвиг длинноволновой полосы Np(VI) ( $\lambda_{\text{макс}} = 1256$  нм) в наших экспериментах наблюдался для раствора, содержащего 13 моль/л HAc + 2.3 моль/л (Ac)<sub>2</sub>O + 0.4 моль/л HClO<sub>4</sub>. В работе [3] изменения в спектре Np(VI) при росте pH ацетатных растворов связаны с последовательным образованием моно-, ди- и триацетатных комплексов.

Характерная для гидратированных ионов Np(V) полоса поглощения с  $\lambda_{\text{макс}} = 980.4$  нм при увеличении концентрации НАс почти не сдвигается в длинноволновую сторону ( $\lambda_{\text{макс}} = 980.7$  нм). В безводной уксусной кислоте  $\lambda_{\text{макс}}$  сдвигается до 982 нм, при этом оптическое поглощение невелико вследствие малой растворимости NpO<sub>2</sub>(Ac)·H<sub>2</sub>O. По-видимому, вследствие малой величины константы автопротолиза концентрация ацетат-ионов в уксусной кислоте недостаточна для образования ди- и триацетатных комплексов Np(V). Устанавливается равновесие в соответствии с реакцией (2). Рост концентрации LiAc вызывает более существенный сдвиг  $\lambda_{\text{макс}}$ , при этом коэффициент погашения ємакс значительно снижается (табл. 1). Аналогичный эффект вызывает рост концентрации NaAc [4, 5] и рост pH ацетатных растворов [3].

Из табл. 1 следует, что добавка НАс не влияет на  $\lambda_{\text{макс}}$  и  $\varepsilon_{\text{макс}}$ . В растворе, содержащем 9.5 моль/л НАс + 0.93 моль/л LiAc,  $\lambda_{\text{макс}} = 985.2$  нм и  $\varepsilon_{\text{макс}} = 199$  л/(моль·см), что близко к приведенным в табл. 1 значениям при длинах волн 985.4 и 985.8 нм. Добавка сильной кислоты превращает ацетат-ионы в уксусную кислоту

$$LiAc + HCl \rightarrow HAc + LiCl$$
 (4)

и подавляет ее диссоциацию. Такое снижение концентрации ацетат-ионов приводит к диссоциации ацетатных комплексов нептуноила и возвращает  $\lambda_{\text{макс}}$  и  $\varepsilon_{\text{макс}}$  к значениям, характерным для аква-иона нептуноила. Приведенная в табл. 1 в численном виде для растворов LiAc эмпирическая зависимость  $\varepsilon_{\text{макс}}$  от  $\lambda_{\text{макс}}$  в графическом виде является линейной и может быть использована для определения наблюдаемого коэффициента погашения по спектру и расчета концентрации Np(V).

В концентрированных растворах уксусной кислоты, содержащих внесенные в составе соединений  $KNpO_2(CO_3)\cdot nH_2O$  и  $K_3NpO_2(CO_3)_2\cdot nH_2O$  ионы  $K^+$ , ацетатные соединения нептуноила практически нерастворимы. Однако в НАс, содержащей 1 моль/л KAc, ацетатные соединения нептуноила растворяются, очевидно, вследствие комплексообразования с избытком ацетат-ионов. В спектре таких растворов имеется полоса поглощения с  $\lambda_{\text{макс}} = 990$  нм. При последовательном добавлении  $H_2O \lambda_{\text{макс}}$  смещается в сторону коротких длин волн (табл. 2).

**Таблица 1.** Влияние [LiAc] на спектр водных растворов в области наиболее интенсивной полосы поглощения при  $[Np(V)]_0 = 3$  ммоль/л

[LiAc], моль/л	$\lambda_{\text{макс}}$ , нм	ε <sub>макс</sub> , л/(моль•см)	
0	980	395 <sup>a</sup>	
0.11	981.4	279	
0.22	983	245	
0.41	984.2	226	
0.58	985.4	212	
0.81	985.8	193	
0.72 <sup>6</sup>	985.8	194	
0.65 <sup>в</sup>	980.8	375	

<sup>а</sup> Из работы [8].

<sup>6</sup> Раствор содержит 1.9 моль/л НАс.

<sup>в</sup> Раствор содержит 1.7 моль/л НАс + 1.1 моль/л НСІ.

Таблица 2. Влияние [H<sub>2</sub>O] на спектр ацетатных растворов в области наиболее интенсивной полосы поглощения Np(V)

[АсН], моль/л	[КАс], моль/л	[H <sub>2</sub> O], моль/л	$\lambda_{\text{макс}}$ , нм
16.5	1.0	1.0	990
15.7	0.95	3.6	988.6
15	0.91	6	987.6
13.7	0.83	10	986.2
12.7	0.77	13.6	985.2
11	0.67	19	985.7
9.5	0.9	23.7	985.2 <sup>a</sup>

<sup>а</sup> Для этого раствора  $\varepsilon_{\text{макс}} = 197 \text{ л/(моль·см)}$ , что соответствует зависимости  $\lambda_{\text{макс}} - \varepsilon_{\text{макс}}$  для содержащих Np(V) растворов LiAc (табл. 1).

Введение  $(Ac)_2O$  в уксуснокислые растворы, содержащие 1 моль/л КАс и растворимые ацетатные комплексы Np(V), не вызывает диспропорционирования. Внесение сильной кислоты приводит к быстрому диспропорционированию Np(V) в тех же условиях.

В отсутствие (Ac)<sub>2</sub>O ледяная уксусная кислота медленно растворяет NpO<sub>2</sub>Ac·H<sub>2</sub>O. Через 3 сут концентрация Np(V) в растворе над осадком составляла  $\sim 6 \cdot 10^{-4}$  моль/л. В спектре относительно устойчивой взвеси (рис. 1, спектр *1*) присутствует полоса поглощения с  $\lambda_{\text{макс}}$  около 1008–1009 нм, которая исчезает после центрифугирования раствора.

Аналогичный спектр был получен для кристаллических NpO<sub>2</sub>Ac·H<sub>2</sub>O и NpO<sub>2</sub>Ac в матрицах из NaCl [12]. По-видимому, взвесь с  $\lambda_{\text{макс}}$  около 1008– 1009 нм содержит мелкокристаллический ацетат нептуноила.

В содержащих КАс уксуснокислых растворах спектр взвеси имеет два максимума при 1009 и 1018–1022 нм (рис. 2, спектр 2). Соединение с  $\lambda_{\text{макс}} \sim$ 1020 нм образуется в чистом виде при внесении K<sub>3</sub>NpO<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·*n*H<sub>2</sub>O в безводную уксусную кислоту (рис. 2, спектр *I*). Электронный спектр поглощения (ЭСП) этого соединения в матрице из KBr содержит



Рис. 2. Спектры взвесей соединений Np(V) в уксусной кислоте: l - 5 мг K<sub>3</sub>NpO<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O, [HAc] = 16.7, [(Ac)<sub>2</sub>O] = 0.5 моль/л; 2 - 4 мг NpO<sub>2</sub>(Ac)·H<sub>2</sub>O + K<sub>x</sub>NpO<sub>2</sub>(Ac)<sub>x+1</sub>·nH<sub>2</sub>O, [HAc] = 16.7, [(Ac)<sub>2</sub>O] = 0.5 моль/л; 3 - 0.7 мг NpO<sub>2</sub>Ac·nH<sub>2</sub>O, [HAc] = 14.6, [(Ac)<sub>2</sub>O] = 1.7 моль/л; 4 - 2.928 мг K<sub>x</sub>NpO<sub>2</sub>(Ac)<sub>x+1</sub>·nH<sub>2</sub>O + 212 мг KBr.



Рис. 3. ИК спектр предполагаемого соединения  $K_2NpO_2(Ac)_3$ . Взято 2.982 мг  $K_2NpO_2(Ac)_3$  в 212 мг KBr.

полосу с  $\lambda_{\text{макс}} = 1018$  нм (рис. 2, спектр 4). Для сравнения на рис. 2 дан спектр 3, принадлежащий взвеси NpO<sub>2</sub>Ac·H<sub>2</sub>O в HAc в отсутствие ионов калия с одним максимумом при 1009 нм. Очевидно, что полоса поглощения с  $\lambda_{\text{макс}} = 1018-1022$  нм обусловлена присутствием ионов калия в твердой фазе взвеси.

Интенсивную полосу поглощения в ИК спектре с максимумом при 736 см<sup>-1</sup> и плечом при 796 см<sup>-1</sup> (рис. 3), очевидно, следует отнести к антисимметричным валентным колебаниям нептуноила(V). Ранее неоднократно отмечалось [13], что заметное смещение этой полосы в низкочастотную область однозначно свидетельствует о наличии в структуре соединений катион-катионного (КК) взаимодействия нептуноильных групп. Кроме того, расщепление  $v_{as}(NpO_2^+)$  может служить свидетельством их взаимной бидентатной координации, что подтверждается положением максимума основной полосы в электронном спектре поглощения соединения (1018 нм, рис. 2).

Слабая полоса при 652 см<sup>-1</sup> может быть отнесена к симметричным валентным колебаниям  $v_s(NpO_2^+)$ . В этом случае можно сделать заключение о сущест-

венной неравноценности связей Np-O в диоксокатионе. Это часто имеет место при монодентатной КК координации ильных катионов. На наличие такой особенности строения соединения указывает присутствие в ЭСП второй полосы поглощения (1001 нм). Таким образом, по данным спектрального анализа можно предполагать наличие в структуре соединения двух кристаллографически неэквивалентных нептуноильных группировок, причем одна из них является бидентатно связанной, тогда как другая монодентатно координирована к соседнему атому Np. Однако окончательное заключение о строении синтезированного соединения может быть сделано только после приготовления его в виде монокристаллов и проведения прямого структурного исследования.

Термическое разложение ацетата нептуноилакалия при нагреве до  $800^{\circ}$ С приводит к черному остатку, который в растворе 0.1 моль/л HNO<sub>3</sub> мгновенно становится зеленовато-желтым. В раствор переходит Np(V), однако бо́льшая часть осадка не растворяется. Потеря массы при термическом разложении составляет 33%. Расчеты показывают, что в исходном веществе на 1 моль NpO<sub>2</sub>Ac приходится 1.9 моль KAc. Вероятно, основным веществом в твердой фазе, дающим спектр 4 на рис. 2, является K<sub>2</sub>NpO<sub>2</sub>(Ac)<sub>3</sub>.

Взвеси NpO<sub>2</sub>(Ac)·H<sub>2</sub>O, имеющие в спектре полосу поглощения с  $\lambda_{\text{макс}} \sim 1008$  нм, были получены нами в уксуснокислых и содержащих ацетат лития растворах. В таких растворах присутствуют также полосы поглощения с  $\lambda_{\text{макс}}$  в интервале 980–985 нм. Согласно работам [4, 5], они принадлежат аква-иону и моноацетатному комплексу Np(V). Следовательно в растворе устанавливается равновесие согласно реакциям (2) и (5)

$$NpO_2(Ac) \cdot H_2O_{solid} \rightleftharpoons NpO_2(Ac)_{aq}$$
 (5)

Однако, согласно рисунку в статье [3], моноацетатный комплекс имеет полосу поглощения, почти идентичную полосе аква-иона Np(V). Для NpO<sub>2</sub>(Ac)<sub>2</sub><sup>-</sup> и NpO<sub>2</sub>(Ac)<sub>3</sub><sup>2-</sup> расчетные максимумы находятся при ~981.2 и 985.4 нм соответственно. Образование трех ацетатных комплексов Np(V) подтверждено методом EXAFS [3]. Содержащая в своем составе ионы K<sup>+</sup> взвесь [предположительно K<sub>2</sub>NpO<sub>2</sub>(Ac)<sub>3</sub>] была получена в безводной уксусной кислоте в присутствии KAc. Спектр такой взвеси содержит полосы поглощения с  $\lambda_{\text{макс}} \sim 1020$  и 990 нм. При разбавлении водой полоса 990 последовательно сдвигается до 985 нм. Следовательно, для комплекса NpO<sub>2</sub>(Ac)<sub>3</sub><sup>2-</sup> нахождение  $\lambda_{\text{макс}}$  при 985 нм представляется маловероятным.

В уксуснокислых растворах Np(V) устойчив и находится в виде  $NpO_{2aq}^+$  и  $NpO_2(Ac)_{aq}$ . Вследствие

малой растворимости из уксуснокислых водных растворов осаждается NpO<sub>2</sub>(Ac)·H<sub>2</sub>O, из безводной уксусной кислоты также осаждается NpO<sub>2</sub>(Ac), вероятно, безводный. Ацетат нептуноила более растворим в ледяной уксусной кислоте, содержащей КАс. Из безводной и ледяной уксусной кислот, содержащих ацетат калия, осаждается соединение, в состав которого входят ионы калия. Предположительно осадок содержит K<sub>2</sub>NpO<sub>2</sub>(Ac)<sub>3</sub>. Ассоциация ионов становится возможной вследствие низкой диэлектрической проницаемости уксусной кислоты ( $\varepsilon = 6.2$ ) по сравнению с водой ( $\varepsilon = 80$ ).

#### Список литературы

- Magnusson L. B., LaChapelle T. J. // J. Am. Chem. Soc. 1948.
  Vol. 70, N 11. P. 3534–3538.
- [2] Fried S., Davidson N. // J. Am. Chem. Soc. 1948. Vol. 70, N 11. P. 3539–3547.

- [3] Takao K., Takao S., Scheinost A. C. et al. // Inorg. Chem. 2009. Vol. 48, N 18. P. 8803–8810.
- [4] Rao L., Tian G., Srinivasan T. G. et al. // J. Solution Chem. 2010. Vol. 39, N 12. P. 1888–1897.
- [5] Maiwald M. M., Skerencak-Frech A., Panak P. J. // New J. Chem. 2018. Vol. 42, N 10. P. 7796–7802.
- [6] Ананьев А. В., Шилов В. П. // Радиохимия. 1992. Т. 34, N 1. С. 125–132.
- [7] Висящева Г. И., Волков Ю. Ф., Симакин Г. А. и др. // Радиохимия. 1974. Т. 16, N 6. С. 853–859.
- [8] Hagan P. G., Cleveland J. M. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1966. Vol. 28, N 12. P. 2905–2909.
- [9] Бессонов А. А., Григорьев М. С., Афонасьева Т. В., Крот Н. Н. // Радиохимия. 1989. Т. 31, N 4. С. 33–37.
- [10] Cohen B., Amis E. S., Sullivan J. C., Hindeman J. C. // J. Phys. Chem. 1956. Vol. 60, N 5. P. 701–702.
- [11] Alei M., Jonson Q. C., Cowan H. D., Lemons J. F. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1967. Vol. 29, N 9. P. 2327–2339.
- [12] Бессонов А. А., Афонасьева Т. В., Крот Н. Н. // Радиохимия. 1990. Т. 32, N 5. С. 31–35.
- [13] Крот Н. Н., Григорьев М. С. // Успехи химии. 2004. Т. 73, N 1. С. 89–100.