

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ АКТИНИДОВ(VII)

© 2022 г. Н. Н. Крот, И. А. Чарушникова*

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

Поступила в редакцию 17.11.2020, после доработки 29.01.2021, принята к публикации 03.02.2021

Систематизированы и обобщены литературные сведения по синтезу, строению и физико-химическим свойствам соединений семивалентных актинидов. Особое внимание обращено на соединения, полученные в виде монокристаллов и изученные методом рентгеноструктурного анализа. Обоснован вывод об отсутствии заметной аналогии соединений семивалентных актинидов и рения.

Ключевые слова: нептуний(VII), плутоний(VII), синтез, кристаллическая структура, электронные спектры поглощения, ИК спектры, магнитные свойства, эффект Мессбауэра.

DOI: 10.31857/S0033831122010014

Возможность осаждения труднорастворимых соединений Np(VII) и Pu(VII) из щелочных растворов катионами щелочноземельных и редкоземельных элементов была отмечена уже в первой публикации, подтверждающей существование семивалентных актинидов [1]. Вскоре была выделена из раствора Np(VII) кристаллическая соль $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{NpO}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и получены методами твердофазных реакций соединения Li_5NpO_6 и Li_5PuO_6 [2, 3]. Впоследствии в ходе исследования химии An(VII) (An = Np, Pu, Am) проводились систематические синтезы их различных соединений как «сухими» методами, так и путем кристаллизации из водных растворов различного состава. При этом обнаружилось, что получение, изучение строения и свойств соединений семивалентных актинидов связаны с определенными трудностями, которые обусловлены высокой окислительной способностью An(VII), резко возрастающей по ряду Np–Pu–Am. В итоге наиболее удобным для синтеза и исследования свойств соединений An(VII) оказался нептуний, основной изотоп которого (^{237}Np) к тому же обладает сравнительно низкой удельной активностью. Поэтому большинство соединений семивалентных актинидов вначале были представлены нептуниевыми производными. Число же соединений Pu(VII), синтезированных преимущественно методами твердофазных реакций, было весьма ограниченным. Что касается Am(VII), то он

получен только в растворах и ни одно его соединение до сих пор не идентифицировано.

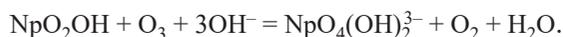
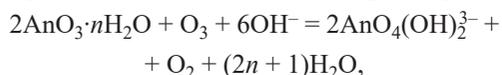
Было установлено также, что существенное осложнение при синтезе соединений An(VII) создает снижение устойчивости с уменьшением концентрации ионов OH^- . Поэтому только Np(VII) удалось выделить в виде твердых соединений из слабодиссоциированных или близких к нейтральным растворов. Соли Pu(VII) получены исключительно осаждением из щелочных растворов.

Результаты ранних работ, посвященных синтезу, строению и важнейшим свойствам соединений Np(VII) и Pu(VII) суммированы в монографии [4], обзоре [5] и в докторской диссертации М.С. Григорьева [6]. Однако в последующие 25 лет сведения по данному вопросу были существенно уточнены и расширены, особенно в случае Pu(VII). В связи с этим назрела необходимость в новой систематизации и обобщении имеющихся в настоящее время данных по препаративной химии An(VII). Именно эта задача стала главной целью данной публикации. Авторы надеются, что представленный ниже обзор будет полезен не только для понимания особенностей химии актинидов в семивалентном состоянии, но и для планирования новых исследований в этой области.

1. ПРИГОТОВЛЕНИЕ РАСТВОРОВ An(VII) ДЛЯ СИНТЕЗА СОЕДИНЕНИЙ

Большинство известных соединений An(VII) получено с применением щелочных растворов семивалентных нептуния и плутония. Исключением служат лишь некоторые соли Np(VII) и Pu(VII), приготовленные методами твердофазного окисления NpO_2 , PuO_2 , $\text{NpO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и электролиза слабокислых растворов Np(VI). Эти методы, а также различные реакции окисления An(VI) до семивалентного состояния в растворах достаточно подробно суммированы в обзорных публикациях [4, 5]. Здесь следует лишь отметить, что для препаративных исследований наиболее удобным и эффективным способом приготовления исходных растворов An(VII) является озонирование суспензий гидроксидов Np(VI), Np(V) или Pu(VI) в 1–3 моль·л⁻¹ LiOH. Такие суспензии рекомендуется получать добавлением щелочи к слабокислым (pH 3–5) растворам нитратов и перхлоратов An(VI) или Np(V), предварительно тщательно очищенных от примесей, которые могут взаимодействовать с An(VII) или катализировать их восстановление водой. По той же причине в работе следует использовать LiOH марки ос.ч. и дважды перегнанную воду.

Применение O_3 позволяет получать растворы с концентрацией Np(VII) и Pu(VII) до 0.3 моль·л⁻¹ без примесей окислителя и продуктов его восстановления. Конечные растворы содержат лишь избыточный LiOH, а также LiNO_3 или LiClO_4 в мольном отношении к An(VII) 2 : 1 или 1 : 1. Присутствия солей лития можно избежать, если для озонирования вместо нитратов или перхлоратов An(VI) и Np(V) использовать их свежесажденные гидроксиды $\text{AnO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ или NpO_2OH . В том и другом случае при расчете избыточной концентрации LiOH нужно учитывать расход ионов OH^- в процессе озонирования в соответствии со стехиометрией реакций



Растворы Np(VII) с $[\text{OH}^-] \geq 1$ моль·л⁻¹ сохраняются при 0–10°C в течение 1–2 месяцев без за-

метного накопления Np(VI). Pu(VII) в щелочных растворах менее устойчив вследствие радиолитических процессов и восстановления водой. Поэтому для синтезов рекомендуется использовать свежеприготовленные растворы Pu(VII). По крайней мере, продолжительность их хранения даже в 2–3 моль·л⁻¹ LiOH при температуре 10°C и ниже не должна превышать 3 сут.

Кроме озонирования, для приготовления щелочных растворов An(VII) можно применять электрохимическое окисление An(VI) на Pt аноде. Однако полученные таким путем растворы менее устойчивы, особенно в случае Pu(VII), из-за катализа следами платины реакций восстановления An(VII) водой.

Для синтеза соединений An(VII) часто бывает желательным знать точно состав исходного щелочного раствора актинида. Концентрацию Np(VII) или Pu(VII) в растворах можно легко определить спектрофотометрически, путем измерения (после контролируемого разбавления ~2 моль·л⁻¹ LiOH) светопоглощения раствора при длинах волн 620 и 635 нм в случае нептуния и плутония соответственно. При расчетах молярные коэффициенты погашения в указанных условиях можно принять равными 398 л·моль⁻¹·см⁻¹ для Np(VII) и 595 л·моль⁻¹·см⁻¹ в случае Pu(VII) [7]. Избыточную концентрацию LiOH в исходных растворах Np(VII) и Pu(VII) можно с умеренной погрешностью рассчитать, если на озонирование брать известные объемы титрованных растворов An(VI) и LiOH и измерить объем конечных растворов An(VII). В случае нептуния концентрацию избытка LiOH можно установить более точно следующим образом. Пробу анализируемого раствора с известной концентрацией Np(VII) разбавляют водой в ~10 раз и добавляют небольшой избыток 0.3 моль·л⁻¹ $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$. Выпавший осадок $\text{Ba}_3(\text{NpO}_5)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ после коагуляции в течение 5–10 мин отделяют центрифугированием и тщательно промывают водой. Маточный раствор и промывные воды объединяют, и содержание в них щелочи определяют титрованием стандартным раствором кислоты.

2. СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ СОЕДИНЕНИЙ An(VII), ВЫДЕЛЕННЫХ ИЗ КРЕПКИХ РАСТВОРОВ ЩЕЛОЧЕЙ

К настоящему времени достоверно установлено, что в широком интервале концентрации щелочей, по крайней мере в пределах $[\text{OH}^-] = 0.5\text{--}15$ моль·л⁻¹, основной формой существования семивалентных актинидов в растворах являются комплексные анионы $[\text{AnO}_4(\text{OH})_2]^{3-}$ [4, 5, 8–10]. Они были выделены в виде многих солей, часто в виде монокристаллов, с катионами щелочных, щелочноземельных элементов и некоторых комплексных трехзарядных катионов, относительно стабильных в щелочных средах. Их синтез в виде монокристаллов, исследование строения рентгеноструктурным анализом (РСА) и некоторые свойства описаны ниже.

2.1. Соединения анионов $[\text{AnO}_4(\text{OH})_2]^{3-}$ с катионами Li^+ и Na^+

Первые сведения о литиевой соли Np(VII), выделенной из щелочных сред, приведены в работе [11]. Медленным испарением раствора с концентрацией Np(VII) 0.04–0.06 моль·л⁻¹ и LiOH 0.2 моль·л⁻¹ над CaCl₂ и KOH были получены темно-зеленые кристаллы, которые механически отделяли от основной части неокрашенных твердых частиц. На основе общих рассуждений и измерения ИК спектров авторы приписали полученному соединению формулу $\text{NpO}_2(\text{OH})_3(\text{OHLi})_3$. Она не была обоснована рентгеноструктурными исследованиями и вызывает определенные сомнения с учетом результатов последующего изучения химии An(VII).

Предварительное изучение синтеза и некоторых свойств натриевых солей с анионами $[\text{NpO}_4(\text{OH})_2]^{3-}$ было выполнено по методике, включающей разбавление ~0.1 моль·л⁻¹ Np(VII) в 0.5–0.7 моль·л⁻¹ LiOH равным объемом ~16.5 моль·л⁻¹ NaOH с последующей длительной выдержкой раствора в эксикаторе над гранулированным KOH [12]. В итоге получалась сухая масса с вкраплениями крупных черных кристаллов. Последние отделяли механически, быстро промывали охлажденной водой, метанолом, эфиром и сушили в струе воздуха. К сожалению, вследствие высокой скоро-

сти растворения кристаллов соединения Np(VII) в воде полной их очистки от примеси достичь не удалось. По результатам химического анализа в конечном продукте нептуний присутствовал на ~95% в семивалентной форме и мольное отношение Na : Np было близким к 3. С учетом этого полученному соединению (или смеси соединений) была приписана общая формула $\text{Na}_3\text{NpO}_4(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Более детальное изучение кристаллизации натриевых солей с анионами $[\text{NpO}_4(\text{OH})_2]^{3-}$ показало, что в ходе медленного упаривания растворов Np(VII) с концентрацией LiOH 0.5–0.7 моль·л⁻¹ и NaOH 4–10 моль·л⁻¹ над сухим KOH образуются пять разных кристаллических фаз в виде темно-зеленых или черных кристаллов, имеющих индивидуальные порошковые рентгенограммы [13]. При дальнейшем изучении удалось получить в виде монокристаллов три фазы, различающиеся числом молекул воды, и исследовать их строение и свойства [14–16]. Их состав выражается формулой $\text{Na}_3\text{NpO}_4(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ с $n = 0, 2$ и 4. Однако их структура была определена фотометодом при относительно большой погрешности позиционных и тепловых параметров атомов, поэтому в дальнейшем кристаллы этих соединений были выделены повторно, и уточнение их структуры было проведено на основе экспериментальных данных, полученных на автоматическом дифрактометре [17–19].

В ходе исследования [13] авторам не удалось выявить условия отдельного образования указанных выше гидратов. В примерно одинаковых условиях наблюдалась кристаллизация разных фаз или их смесей. Однако впоследствии было обнаружено [20], что на выход отдельных фаз существенное влияние оказывает температура высушивания растворов Np(VII) с высокой концентрацией NaOH. Так, если образование соединения Np(VII) проводится при 65–70°C, то получают черные игольчатые кристаллы безводного $\text{Na}_3\text{NpO}_4(\text{OH})_2$ (1) практически без примеси других фаз. При получении влажных солей в интервале 20–30°C кристаллизуется в основном дигидрат $\text{Na}_3\text{NpO}_4(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2) с той или иной примесью тетрагидрата и безводной соли. Длительное (сутки и более) выдерживание 0.03–0.05 моль·л⁻¹ Np(VII) в 10–12 моль·л⁻¹ NaOH при комнатной температуре в закрытых пробирках ведет к выде-

лению из растворов крупных черных кристаллов $\text{Na}_3\text{NpO}_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**3**) без образования других твердых фаз. Если же кристаллизация проводится при низкой температуре (около -10°C), то из растворов осаждаются хорошо ограненные черные кристаллы гексагидрата $\text{Na}_3[\text{NpO}_4(\text{OH})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**4**). Исследование его структуры показало (см. ниже), что гексагидрат идентичен с одной из фаз, обнаруженных ранее в работе [13].

Для натриевых солей анионов $[\text{PuO}_4(\text{OH})_2]^{3-}$ по аналогии с соединениями $[\text{NpO}_4(\text{OH})_2]^{3-}$ удалось выделить только дигидрат $\text{Na}_3\text{PuO}_4(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**2a**), который оказался изоструктурен нептуниевой соли [19].

Несколько необычными соединениями An(VII) оказались смешанно-анионные натриевые соли Np(VII) и Pu(VII), содержащие в своем составе гидроксил наряду с анионами $[\text{AnO}_4(\text{OH})_2]^{3-}$. Они получены в виде черных кристаллов путем высушивания в эксикаторе над гранулированным KOH смесей $0.05\text{--}0.08$ моль \cdot л $^{-1}$ An(VII) в 2.5 моль \cdot л $^{-1}$ LiOH с 3- и 4-кратным количеством 16.7 моль \cdot л $^{-1}$ NaOH. PCA показал, что нептуниевое и плутониевое соединения изоструктурны и их состав описывается формулами $\text{Na}_4\text{NpO}_4(\text{OH})_2(\text{OH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**5**) и $\text{Na}_4\text{PuO}_4(\text{OH})_2(\text{OH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**5a**) [21].

На основе изученного строения натриевых солей Np(VII) наиболее вероятно было предположить, что выделенные кристаллы литиевой соли, упомянутой выше [11], имели состав $\text{Li}_3\text{NpO}_4(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Для подтверждения этого предположения позже были выполнены дополнительные опыты по кристаллизации литиевых соединений Np(VII) из растворов LiOH [20]. При этом все попытки воспроизвести результаты работы [11] оказались безуспешными. Из растворов с разными начальными концентрациями Np(VII) и LiOH после высушивания над гранулированным KOH независимо от температуры в интервале $5\text{--}25^\circ\text{C}$ получались сухие остатки, состоявшие из крупных кристаллов LiOH в смеси с очень мелкими черными частицами соединений Np(VII). Высушенные образцы были практически рентгеноаморфны. Однако удалось получить порошковую рентгенограмму, снятую с образца влажной соли сразу после осаждения. Рентгенограмма состояла из уширенных линий, что свидетельствует о низкой кристалличности образца. По данным рентгенофазового анализа (РФА) было установлено, что полученная

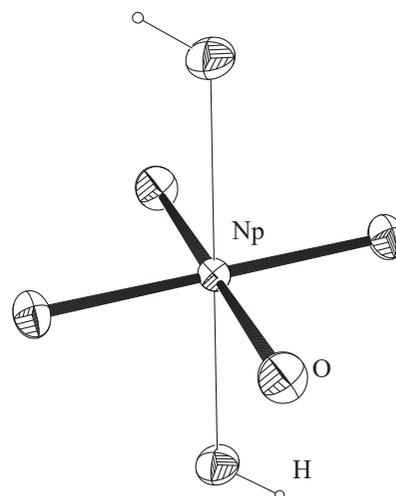


Рис. 1. Анион $[\text{NpO}_4(\text{OH})_2]^{3-}$.

соль, предположительно $\text{Li}_3\text{NpO}_4(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, не является структурным аналогом ни одному из известных гидратов натрия, описанных в работе [13].

Соли $\text{Na}_3\text{AnO}_4(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Исследование строения натриевых солей общего состава $\text{Na}_3\text{AnO}_4(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ показало, что An(VII) в структурах существует в виде комплексных анионов $[\text{AnO}_4(\text{OH})_2]^{3-}$, в которых кислородное окружение актинидных атомов представляет собой искаженную тетрагональную бипирамиду с группой AnO_4 в средней плоскости бипирамиды и гидроксогруппами в апикальных позициях. На рис. 1 представлено кислородное окружение An(VII) на примере фрагмента структуры гексагидрата **4** [20].

Усредненные величины межатомных расстояний Np–O в группах NpO_4 всех соединений $\text{Na}_3\text{NpO}_4(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ различаются несущественно лежат в пределах $1.893\text{--}1.901$ Å. Усредненные длины связей Np–OH лежат в пределах $2.314\text{--}2.345$ Å.

Для изоструктурных дигидратов $\text{Na}_3\text{AnO}_4(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ наблюдается уменьшение длин связей внутри координационного полиэдра (КП) центрального атома An(VII) при переходе от нептуния (соль **2**) к плутонию (соль **2a**) вследствие проявления актинидного сжатия [17–20].

В дальнейшем для всех структурно охарактеризованных изоструктурных пар солей с анионами $[\text{AnO}_4(\text{OH})_2]^{3-}$ прослеживается тенденция к сокращению длин связей в КП An(VII) при переходе от Np(VII) к Pu(VII). При этом в большинстве случаев

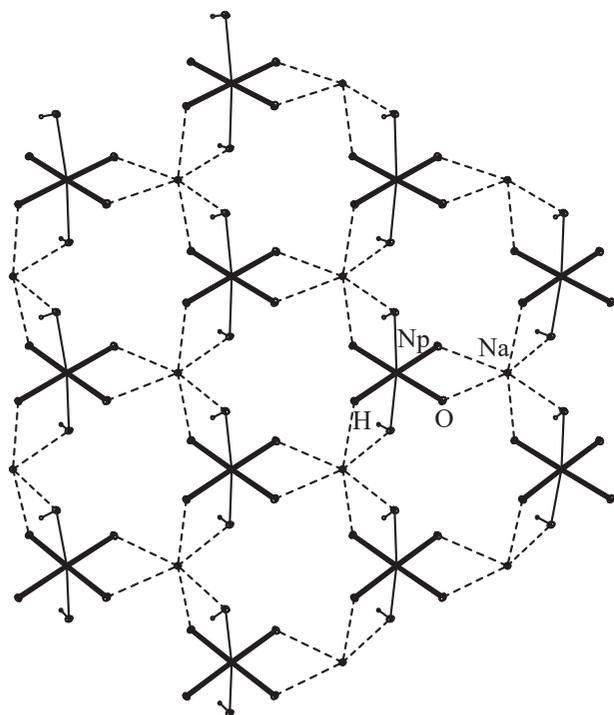


Рис. 2. Слой из анионов $[\text{NpO}_4(\text{OH})_2]^{3-}$ и катионов Na^+ в структуре $\text{Na}_3\text{NpO}_4(\text{OH})_2$ (**1**) [17].

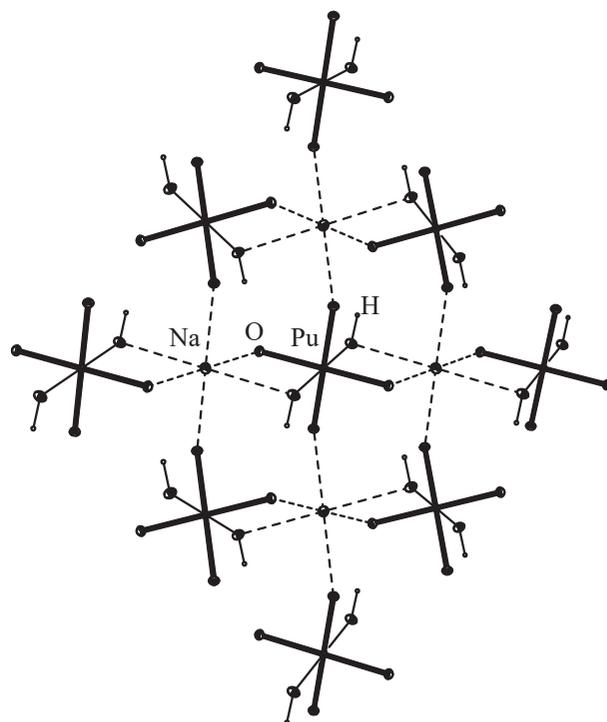


Рис. 3. Слой из анионов $[\text{PuO}_4(\text{OH})_2]^{3-}$ и катионов Na^+ в структуре $\text{Na}_3\text{PuO}_4(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**2a**) [19].

связи An–OH более чувствительны к актинидному сжатию, чем связи с атомами кислорода группы NpO_4 .

В структурах общего состава $\text{Na}_3\text{AnO}_4(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ присутствуют два кристаллографически независимых катиона Na^+ . В структурах солей с $n = 0-4$ один из независимых катионов Na^+ связывается с анионами $[\text{AnO}_4(\text{OH})_2]^{3-}$, образуя анионные слои, второй независимый катион располагается в межслоевом пространстве. В безводной соли **1** [14, 17] и дигидратах **2** [15, 18] и **2a** [19] координационное окружение слоевого катиона Na^+ формируют атомы кислорода анионов $[\text{AnO}_4(\text{OH})_2]^{3-}$. В структуре **1** (рис. 2) тетрагональные бипирамиды анионов $[\text{NpO}_4(\text{OH})_2]^{3-}$ и искаженные октаэдры атомов Na связываются общими ребрами, в структурах **2** и **2a** двумя ребрами и двумя вершинами (рис. 3). В структуре тетрагидрата **3** [16, 19] тетрагональные бипирамиды анионов $[\text{NpO}_4(\text{OH})_2]^{3-}$ и октаэдры атомов Na в анионном слое связываются общими вершинами (рис. 4) и в состав окружения слоевых атомов Na включены две молекулы воды.

Строение гексагидрата **4** [20] отличается от строения остальных солей натрия. Основу струк-

туры гексагидрата составляют электронейтральные слои (рис. 5). В слое можно выделить цепочки из катионов Na^{1+} (цепочка из КП атомов Na^1 для наглядности выделена), окружение которых формируют пять молекул воды и атом кислорода группы NpO_4 аниона. Катионы Na^{2+} связываются с аниона-

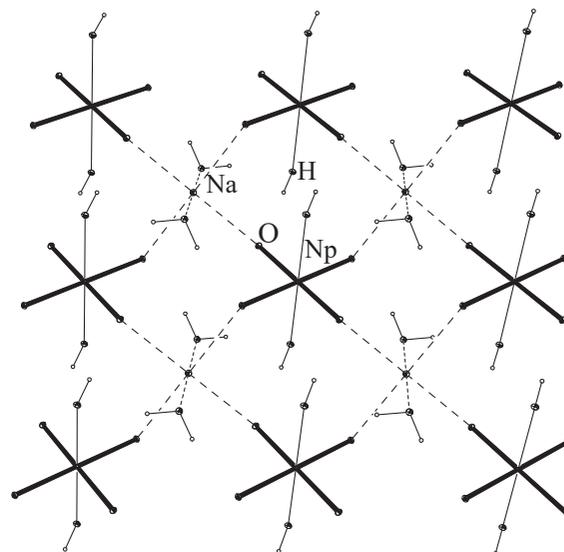


Рис. 4. Слой из анионов $[\text{NpO}_4(\text{OH})_2]^{3-}$ и катионов Na^+ в структуре $\text{Na}_3\text{NpO}_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**3**) [19].

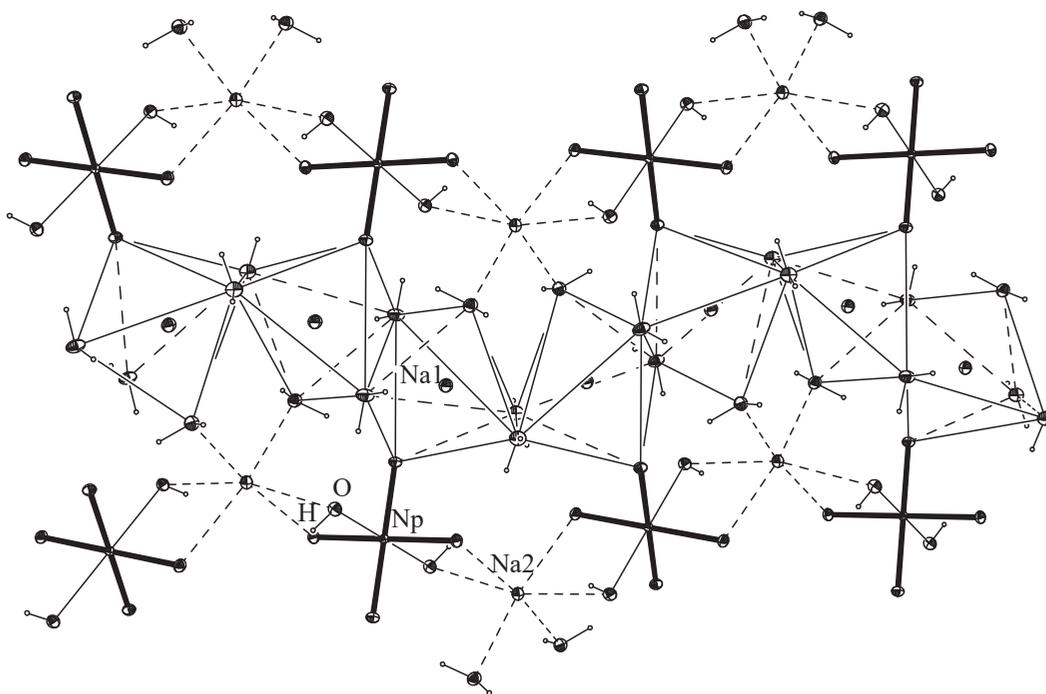


Рис. 5. Электронейтральный слой в структуре $\text{Na}_3\text{NpO}_4(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (4) [20].

ми $[\text{NpO}_4(\text{OH})_2]^{3-}$ в бесконечные анионные цепочки $[(\text{Na}_2)\text{NpO}_4(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ так, что боковые ребра аниона являются ребрами искаженного октаэдра атома Na_2 . Электронейтральные слои связаны между собой водородными связями.

На примере гидратов $\text{Na}_3\text{AnO}_4(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ с $n = 0-4$ можно попытаться проанализировать, какие из атомов кислорода анионов $[\text{AnO}_4(\text{OH})_2]^{3-}$ (оксо или гидроксо) более склонны к внешнесферным взаимодействиям. В безводной соли связи $\text{Na}-\text{O}$ с атомами кислорода группы NpO_4 на $\sim 0.05 \text{ \AA}$ слабее связей с атомами кислорода OH -групп. Такая же картина наблюдается и для межслоевого катиона Na^+ с тетрагональным кислородным окружением. В случае дигидратов **2** и **2a** взаимодействие слоевых катионов Na^+ с атомами кислорода OH -групп сильно ослабевает (на $\sim 0.2 \text{ \AA}$) под влиянием водородного связывания, в котором OH -группы выступают как доноры и как акцепторы протонов. В тетрагидрате **3** OH -группы вообще не входят в координационную сферу слоевого катиона Na^+ . Для межслоевых катионов Na^+ наблюдается то же самое, OH -группа либо не входит в координационную сферу межслоевого Na (**2** и **2a**), либо образует более слабую связь $\text{Na}-\text{O}$ (**3**). В целом такая же картина наблюдается и

для гексагидрата **4**. Следовательно в случае натриевых солей в безводной соли **1**, в структуре которой возникают очень слабые H -связи с участием OH -групп (межатомные контакты $\text{O} \cdots \text{O}$ равны 3.025 \AA), гидроксо-лиганд более предпочтителен для внешнесферного взаимодействия с катионами Na^+ . В гидратах OH -группы участвуют в прочных H -связях, и это уменьшает внешнесферное взаимодействие с катионами Na^+ .

Соли $\text{Na}_4\text{AnO}_4(\text{OH})_2\text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Кристаллические смешанно-анионные соединения $\text{Na}_4\text{AnO}_4(\text{OH})_2\text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**5** и **5a**) включают в свою структуру внешнесферные ионы OH^- [21]. Анионы $[\text{AnO}_4(\text{OH})_2]^{3-}$ в кристаллах находятся в общем положении и усредненные значения длин связей $\text{An}-\text{O}$ в группировках AnO_4 равны 1.894 и 1.889 \AA , у связей $\text{An}-\text{OH}$ они равны 2.338 и 2.317 \AA для соединений $\text{Np}(\text{VII})$ и $\text{Pu}(\text{VII})$ соответственно.

В структурах **5** и **5a** присутствуют четыре независимых катиона Na^+ , из которых три образуют совместно с анионами $[\text{AnO}_4(\text{OH})_2]^{3-}$ электронейтральные слои. Между слоями располагаются дополнительный катион Na^+ , молекулы воды и внешнесферный гидроксил. В кристаллах **5** и **5a** присутствует трехмерная сеть H -связей.

2.2. Соединения анионов $[AnO_4(OH)_2]^{3-}$ с катионами K^+ , Rb^+ и Cs^+

Синтез монокристаллов солей $M_3AnO_4(OH)_2 \cdot nH_2O$ ($M^+ = K, Rb, Cs$) был проведен преимущественно путем разбавления в 2–3 раза растворов, содержащих 0.05–0.15 моль \cdot л $^{-1}$ $An(VII)$ в 0.5–2 моль \cdot л $^{-1}$ $LiOH$, концентрированными растворами MOH с последующим высушиванием смесей в эксикаторе над гранулированным KOH при комнатной или пониженной температуре [12, 22–26]. Рентгенодифракционные эксперименты подтвердили состав соединений, выражаемый формулами $K_3AnO_4(OH)_2 \cdot 2H_2O$ (**6**, **6a**) [22, 23], $Rb_3AnO_4(OH)_2 \cdot 3H_2O$ (**7**, **7a**) [24, 25] и $Cs_3AnO_4(OH)_2 \cdot 3H_2O$ (**8**, **8a**) [24–26].

По другому варианту [20] соединения $M_3NpO_4(OH)_2 \cdot nH_2O$ можно синтезировать путем смешивания 0.1–0.2 моль \cdot л $^{-1}$ растворов $Np(VII)$, приготовленных озонированием суспензии NpO_2OH в ~ 2 моль \cdot л $^{-1}$ $LiOH$, с трехкратным объемом концентрированного (≥ 11 моль \cdot л $^{-1}$) гидроксида MOH с последующей выдержкой смесей в холодильнике при температуре $-10^\circ C$ в течение 2–5 сут. Из растворов выделяются крупные черные кристаллы, которые отделяли путем фильтрации под вакуумом на стеклянном фильтре, промывкой охлажденным ($T \leq 0^\circ C$) спиртом и выдержкой 1–2 ч в струе осушенного воздуха. Соединения выделяются с выходом более 90%.

В дальнейшем было показано [27], что высушивание смесей $Np(VII)$ с концентрированными растворами $RbOH$ или $CsOH$ над гранулированным KOH , как описано выше, но при $70–75^\circ C$, ведет к кристаллизации моногидратов $Rb_3NpO_4(OH)_2 \cdot H_2O$ (**9**) и $Cs_3NpO_4(OH)_2 \cdot H_2O$ (**10**). Подобным же образом были получены также соли $Rb_3PuO_4(OH)_2 \cdot H_2O$ (**9a**) и $Cs_3PuO_4(OH)_2 \cdot H_2O$ (**10a**). Однако, их синтез, учитывая меньшую устойчивость $Pu(VII)$ в щелочных растворах по сравнению с $Np(VII)$, проводили по несколько видоизмененной методике. Она включала следующие стадии.

Пробы по 0.2 мл концентрированных растворов $RbOH$ и $CsOH$ помещали в бюкс с гранулированным KOH и выдерживали в течение 30 мин при $70^\circ C$. Затем к нагретым щелочам добавляли по 0.05 мл свежеполученного раствора 0.11 моль \cdot л $^{-1}$ $Pu(VII)$ в 3 моль \cdot л $^{-1}$ $LiOH$ и закрытые бюксы остав-

ляли при $70^\circ C$ на сутки. В итоге были получены плотные осадки с вкраплениями черных призматических (рубидиевая соль) и ромбовидных (цезиевая соль) монокристаллов, пригодных для структурных исследований, которые подтвердили, что состав соединений описывается формулами **9a** и **10a**.

Попытки приготовить монокристаллы низших гидратов калиевых солей $Np(VII)$ и $Pu(VII)$ по аналогии с получением моногидратов рубидиевых и цезиевых солей $An(VII)$ не дали положительных результатов. В случае $Np(VII)$ кристаллизация при $70–75^\circ C$ приводила к образованию только дигидрата **6**, однако с повышением температуры до $105^\circ C$ наблюдалось образование кристаллов безводной соли $K_3NpO_4(OH)_2$ (**11**) [28]. Получить таким путем $K_3PuO_4(OH)_2$ не удалось вследствие восстановления $Pu(VII)$ до шестивалентного состояния.

Структурные исследования показали, что все однотипные калиевые, рубидиевые и цезиевые соли с анионами $[NpO_4(OH)_2]^{3-}$ изоструктурны с аналогичными соединениями $[PuO_4(OH)_2]^{3-}$. Кроме того, изоструктурность имеет место и в случае одинаковых по количеству молекул воды солей и рубидия и цезия (табл. 1). Структуры же $K_3AnO_4(OH)_2 \cdot 2H_2O$ (**6** и **6a**) существенно отличаются от структур соответствующих натриевых солей **2** и **2a**. Не изоструктурны также безводные соли $K_3NpO_4(OH)_2$ (**11**) и $Na_3[NpO_4(OH)_2]$ (**1**).

Как и в случае натриевых солей, в структурах $M_3AnO_4(OH)_2 \cdot nH_2O$ ($M^+ = K, Rb, Cs; n = 0, 1, 2, 3$) кислородное окружение актинидных атомов в анионах $[AnO_4(OH)_2]^{3-}$ имеет форму слегка искаженных тетрагональных бипирамид. Усредненные значения межатомных расстояний $Np-O$ групп NpO_4 в экваториальном поясе бипирамид в нептуниевых соединениях различаются незначительно (1.888–1.905 Å) и практически не зависят от природы щелочного катиона и числа молекул воды в составе солей [24, 25, 27, 28]. Аналогичная картина наблюдается и в случае соединений плутония (1.879–1.889 Å) [23, 25–27]. Длины связей $An-OH$ в отличие от связей $An-O$ в группах AnO_4 анионов $[AnO_4(OH)_2]^{3-}$ существенно варьируются. Разброс длин связей с OH -группой в анионах $[NpO_4(OH)_2]^{3-}$ находится в пределах 2.323–2.410 Å ($\Delta = 0.087$ Å), в анионах $[PuO_4(OH)_2]^{3-}$ – в пределах 2.328–2.373 Å ($\Delta = 0.045$ Å).

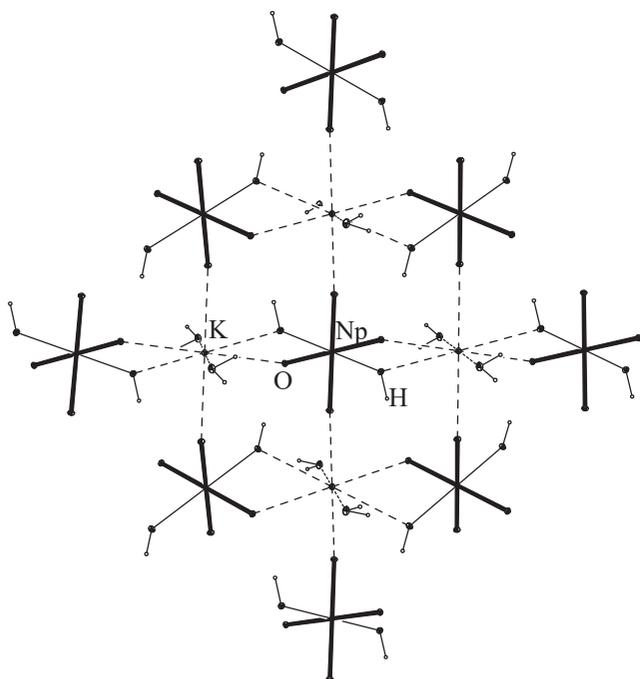


Рис. 6. Слой из анионов $[\text{NpO}_4(\text{OH})_2]^{3-}$ и катионов K^+ в структуре $\text{K}_3\text{NpO}_4(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (6) [23].

Соли $\text{K}_3\text{AnO}_4(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. В кристаллах дигидратов **6** [22, 23] и **6a** [23] присутствуют два независимых катиона K^+ . В структуре можно выделить анионные слои, состоящие из катионов K^+ и анионов $[\text{AnO}_4(\text{OH})_2]^{3-}$ (рис. 6). В слое 8-вершинники атомов K связаны с двумя анионами общими ребрами и с двумя анионами общими вершинами, подобно тому, как было найдено в $\text{Na}_3\text{AnO}_4(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**2, 2a**) [15, 18, 19]. 9-Вершинники межслоевого атома K объединяются общими гранями, образуя прослойку между анионными слоями.

В структуре безводной калиевой соли **11** [28] можно выделить слои из анионов $[\text{NpO}_4(\text{OH})_2]^{3-}$, связанных между собой слабыми водородными связями (межатомные контакты $\text{O} \cdots \text{O}$ равны 3.025 \AA) (рис. 7). Два независимых катиона K^+ располагаются в межслоевом пространстве, имеют кислородное окружение в виде 7- и 8-вершинников и связываются общими гранями в катионные слои.

Структуры безводных калиевой соли **11** и исследованной ранее натриевой соли **1** [14, 17] существенно отличаются друг от друга. Причиной является различие в ионных радиусах катионов Na^+ и K^+ , позволяющее октаэдрами Na встраи-

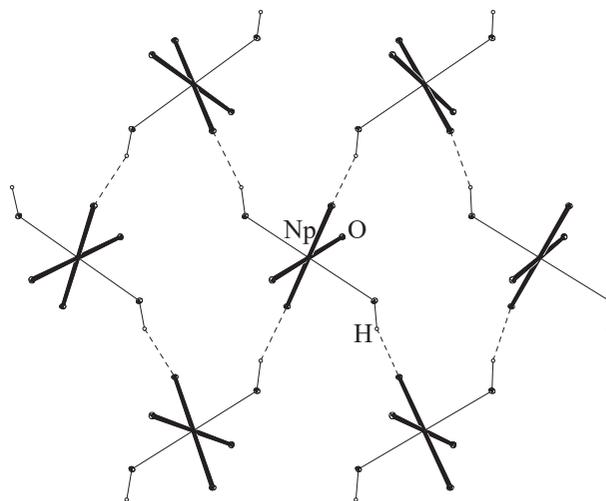


Рис. 7. Слой из анионов $[\text{NpO}_4(\text{OH})_2]^{3-}$ в структуре $\text{K}_3\text{AnO}_4(\text{OH})_2$ (**11**) [28].

ваться между тетрагональными бипирамидами $[\text{NpO}_4(\text{OH})_2]^{3-}$. Кроме того, маленькие катионы Na^+ не препятствуют образованию слабых H -связей типа $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}_{\text{NpO}_4}$ между слоями (межатомные расстояния $\text{Np} \cdots \text{Np}$ в межслоевом пространстве 5.953 \AA , в слое – 5.908 \AA). В случае калиевой соли слабое водородное взаимодействие осуществляется только в анионном слое, здесь расстояния $\text{Np} \cdots \text{Np}$ 5.976 \AA , расстояние $\text{Np} \cdots \text{Np}$ между слоями больше (6.353 \AA).

Соли $\text{M}_3\text{AnO}_4(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $\text{M}_3\text{AnO}_4(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{M} = \text{Rb}, \text{Cs}$. Соединения с крупными катионами Rb^+ и Cs^+ , представленные тригидратами $\text{M}_3\text{AnO}_4(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**7, 7a, 8, 8a**) и моногидратами $\text{M}_3\text{AnO}_4(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**9, 9a, 10, 10a**), имеют следующее строение.

В кристаллах четырех изоструктурных тригидратов рубидия (**7, 7a**) [24, 25] и цезия (**8, 8a**) [24, 26] присутствуют два независимых катиона $\text{M}1^+$ и $\text{M}2^+$, их КП описываются как 11- и 12-вершинники. В кристаллах четырех изоструктурных моногидратов рубидия (**9, 9a**) и цезия (**10, 10a**) [27] присутствуют три кристаллографически независимых катиона M^+ : катион $\text{M}1^+$ имеет координационное число (КЧ), равное 10, катионы $\text{M}2^+$ и $\text{M}3^+$ – КЧ 11. Окружение анионов $[\text{AnO}_4(\text{OH})_2]^{3-}$ катионами Rb^+

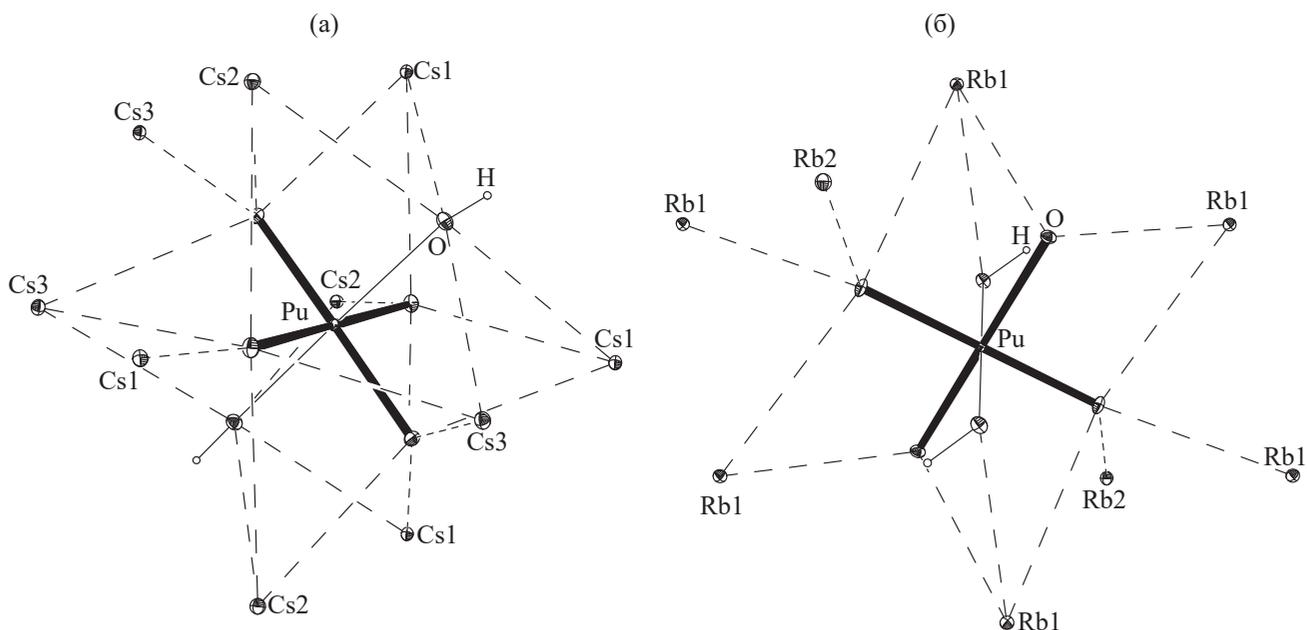


Рис. 8. Окружение анионов $[\text{PuO}_4(\text{OH})_2]^{3-}$ в структурах: (а) тригидрата $\text{Rb}_3\text{PuO}_4(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**7a**) [25]; (б) моногидрата $\text{Cs}_3\text{PuO}_4(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**10a**) [27].

или Cs^+ в тригидратах (рис. 8, а) и моногидратах (рис. 8, б) показано на примере плутониевых солей **7a** [25] и **10a** [27].

В структуре тригидратов **7**, **7a**, **8**, **8a** условно можно выделить слои из анионов $[\text{AnO}_4(\text{OH})_2]^{3-}$ и катионов M^{1+} , где каждый анион окружен шестью катионами M^{1+} . Между слоями располагаются зигзагообразные цепочки из КП катионов M^{2+} .

В структуре моногидратов **9**, **9a**, **10**, **10a** каждый анион окружен десятью катионами, их КП связываются общими гранями в катионный каркас, в полостях которого помещаются анионы $[\text{AnO}_4(\text{OH})_2]^{3-}$.

В формировании кристаллических упаковок солей рубидия и цезия состава $\text{M}_3\text{AnO}_4(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ существенную роль играют Н-связи, в которых донорами протонов выступают молекулы воды и ОН-группы анионов. Акцепторная способность атомов кислорода различных групп уменьшается по ряду $\text{OH} > \text{AnO}_4 > \text{O}^{\text{w}}$.

Как отмечалось выше, однотипные соли щелочных элементов с анионами $[\text{NpO}_4(\text{OH})_2]^{3-}$ изоструктурны с аналогичными соединениями $[\text{PuO}_4(\text{OH})_2]^{3-}$. При переходе от нептуниевой к соответствующей плутониевой соли наблюдается сокращение параметров кристаллических решеток под влияние актинидного сжатия (табл. 1). Например,

для пары $\text{Na}_4\text{AnO}_4(\text{OH})_2 \cdot \text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**5** и **5a**) разница в объеме, приходящемся на одну формульную единицу, составляет $\sim 4 \text{ \AA}^3$. В целом же для изоструктурных тригидратов Rb и Cs наблюдается большая разница в объемах, чем у моногидратов. Также налицо тенденция к увеличению объема, приходящегося на одну формульную единицу, при переходе от Rb к Cs как у солей типа $\text{M}_3\text{AnO}_4(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, так и у солей $\text{M}_3\text{AnO}_4(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

2.3. Смешанно-катионные соединения анионов $[\text{AnO}_4(\text{OH})_2]^{3-}$

Все рассмотренные выше соединения общего состава $\text{M}_3\text{AnO}_4(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ с $\text{M}^+ = \text{K}-\text{Cs}$ были приготовлены с использованием растворов An(VII) в LiOH. Однако опыты показали, что при введении в исходный раствор Np(VII) или Pu(VII) значительных количеств NaOH совместно с ионами Rb^+ или Cs^+ можно получить смешенно-катионные соли общего состава $\text{NaM}_2\text{AnO}_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}^+ = \text{Rb}, \text{Cs}$) (**12–16**) и состава $\text{NaRb}_5(\text{PuO}_4(\text{OH})_2)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**17**). Ниже приведены более подробные методики синтеза этих соединений, а также комплекса с гуанидинием состава $\text{Li}(\text{C}(\text{NH}_2)_3)_2\text{NpO}_4(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**18**).

Соли с анионами $[\text{NpO}_4(\text{OH})_2]^{3-}$. В случае приготовления рубидиевых солей $\text{NaRb}_2\text{NpO}_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

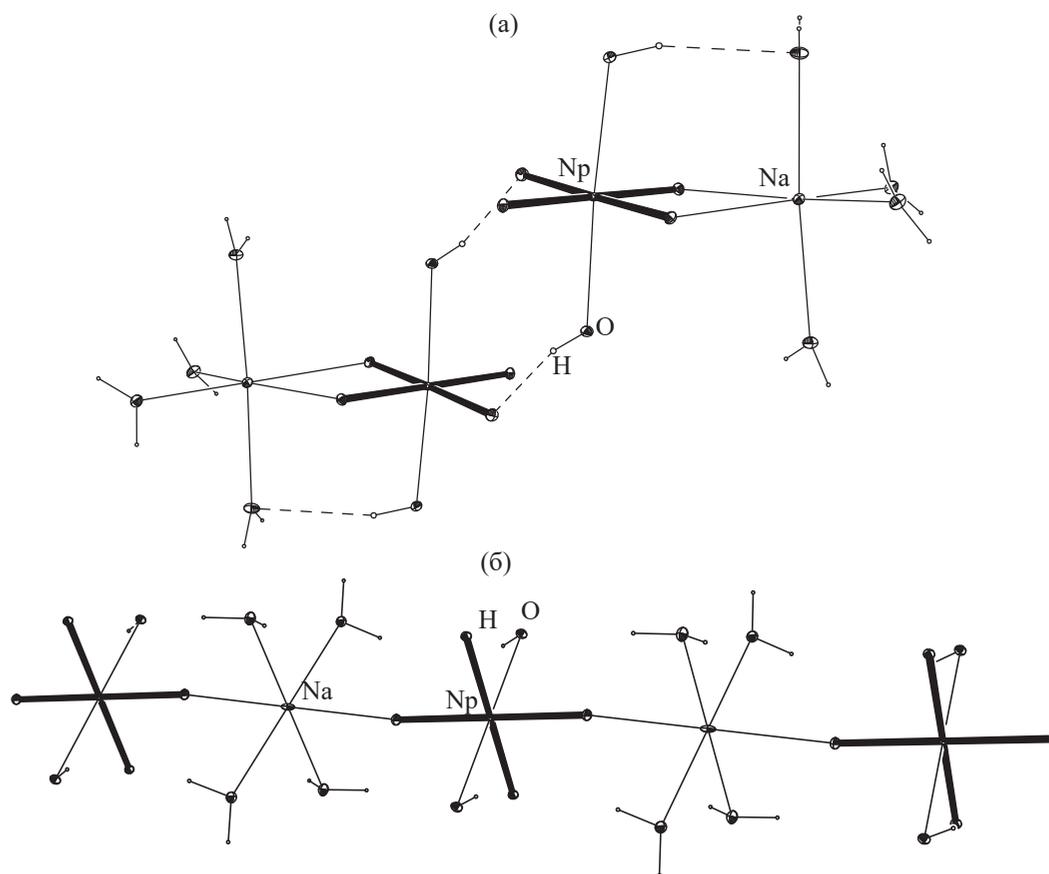


Рис. 9. Сдвоенные полиэдры Np(VII) и Na в структуре $\text{NaRb}_2\text{NpO}_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**12**) [30], связанные Н-связями $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}_{\text{NpO}_4}$ (а). Цепочка из полиэдров Np(VII) и Na в структуре $\text{NaRb}_2\text{NpO}_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**13**) [30] (б).

(**12**, **13**) [29, 30] к пробам $0.11 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ Np(VII) в $1.3 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ LiOH добавляли примерно равный объем $7 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ NaOH с концентрацией RbCl $\sim 5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$. Для получения цезиевой соли $\text{NaCs}_2\text{NpO}_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**14**) к пробам $0.11 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ Np(VII) в $\sim 1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ LiOH добавляли насыщенный раствор Cs_2SO_4 в $6 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ NaOH. Растворы оставляли на медленное испарение в эксикаторе с гранулированным KOH. Спустя 2–3 сут Np(VII) практически количественно выделялся в виде кристаллов черного цвета.

Важнейшие кристаллографические характеристики указанных выше смешанно-катионных солей представлены в табл. 2. Обе рубидиевых соли (**12**, **13**) имеют одинаковый состав, но разное строение. Цезиевая соль (**14**) также имеет подобный состав – это тетрагидрат, но она не изоструктурна ни одному из соединений **12**, **13**.

В кристаллической упаковке рубидиевой соли **12** тетрагональные бипирамиды анионов

$[\text{NpO}_4(\text{OH})_2]^{3-}$ связываются с октаэдрами Na в пары общим ребром в средней плоскости бипирамиды (группа NpO_4 , рис. 9, а) [30]. Межатомное расстояние $\text{Np} \cdots \text{Na}$ в паре 3.376 \AA . Н-связи типа $\text{O}^{\text{w}}-\text{H} \cdots \text{O}_{\text{NpO}_4}$ объединяют пары между собой, образуя трехмерную сеть. В структуре присутствуют два кристаллографически независимых катиона Rb^+ с КЧ 10 и 12. В кристаллической упаковке **12** полиэдры рубидия связываются в катионный каркас с каналами, в которых располагаются пары из тетрагональных бипирамид Np(VII) и октаэдров Na.

В кристаллической упаковке рубидиевой соли **13** [30] centrosymmetric анионы $[\text{NpO}_4(\text{OH})_2]^{3-}$ и октаэдры Na, связанные в цепочки общими вершинами (рис. 9, б). Межатомное расстояние $\text{Np} \cdots \text{Na}$ в цепочке 4.248 \AA . Н-связи с участием молекул воды в гидратной оболочке катионов Na^+ объединяют цепочки из полиэдров атомов Np и Na в слои. Слои между собой связываются прочными Н-связями с участием OH-группы в качестве акцептора протона ($\text{O}^{\text{w}} \cdots \text{O}_{\text{OH}}$ 2.646 \AA). В результате в кристалле обра-

Таблица 1. Кристаллографические данные соединений анионов $[\text{NpO}_4(\text{OH})_2]^{3-}$ и $[\text{PuO}_4(\text{OH})_2]^{3-}$ с катионами щелочных элементов

Соединение	Пространственная группа	$V, \text{Å}^3; Z$	Параметры ячейки						Ссылки
			$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$\alpha, \text{град}$	$\beta, \text{град}$	$\gamma, \text{град}$	
$\text{Na}_3\text{NpO}_4(\text{OH})_2$ (1)	$Fdd2$	1220.04; 8	20.0791	5.9534	10.2062	90	90	90	[17]
$\text{Na}_3\text{NpO}_4(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2)	$P2_1/c$	381.60; 2	7.8166	7.7703	6.8211	90	112.9139	90	[18]
$\text{Na}_3\text{PuO}_4(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2a)	$P2_1/c$	383.63; 2	7.8163	7.7970	6.8499	90	113.2233	90	[19]
$\text{Na}_3\text{NpO}_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (3)	$P\bar{1}$	222.70; 1	5.1261	5.9497	7.6816	76.725	77.932	89.974	[19]
$\text{Na}_3\text{NpO}_4(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (4)	$C2/c$	1152.73; 4	13.3119	8.8380	11.1036	90	118.066	90	[20]
$\text{Na}_4\text{NpO}_4(\text{OH})_2 \cdot \text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (5)	$P\bar{1}$	471.36; 2	5.9632	8.1157	10.9434	105.007	101.213	105.935	[21]
$\text{Na}_4\text{PuO}_4(\text{OH})_2 \cdot \text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (5a)	$P\bar{1}$	462.72; 2	5.9177	8.0736	10.8696	105.007	101.224	105.760	[21]
$\text{K}_3\text{NpO}_4(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (6)	$P2_1/c$	437.08; 2	7.7975	8.3536	7.6985	90	119.353	90	[28]
$\text{K}_3\text{PuO}_4(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (6a)	$P2_1/c$	436.24; 2	7.6996	8.3533	7.7787	90	119.313	90	[23]
$\text{Rb}_3\text{NpO}_4(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (7)	$C2/c$	1040.68; 4	12.154	10.9942	7.7893	90	91.0930	90	[25]
$\text{Rb}_3\text{PuO}_4(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (7a)	$C2/c$	1031.58; 4	12.125	10.9506	7.7699	90	90.8253	90	[25]
$\text{Cs}_3\text{NpO}_4(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (8)	$C2/c$	1168.10; 4	12.5783	11.5466	8.0457	90	91.547	90	[25]
$\text{Cs}_3\text{PuO}_4(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (8a)	$C2/c$	1155.81; 4	12.5381	11.4983	8.0195	90	91.3913	90	[26]
$\text{Rb}_3\text{NpO}_4(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (9)	$P2_1/n$	868.87; 4	6.3977	11.2374	12.0890	90	91.3682	90	[27]
$\text{Rb}_3\text{PuO}_4(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (9a)	$P2_1/n$	863.34; 4	6.3722	11.2290	12.0695	90	91.4522	90	[27]
$\text{Cs}_3\text{NpO}_4(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (10)	$P2_1/n$	976.92; 4	6.6740	11.6940	12.5193	90	91.0340	90	[27]
$\text{Cs}_3\text{PuO}_4(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (10a)	$P2_1/n$	970.96; 4	6.6529	11.6733	12.5049	90	91.1230	90	[27]
$\text{K}_3[\text{NpO}_4(\text{OH})_2]$ (11)	$Pcsp$	714.38; 4	9.9516	10.8474	6.6178	90	90	90	[28]

Таблица 2. Кристаллографические данные смешанно-катионных соединений анионов $[\text{AnO}_4(\text{OH})_2]^{3-}$

Соединение	Пространственная группа	$V, \text{Å}^3; Z$	Параметры ячейки						Ссылки
			$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$\alpha, \text{град}$	$\beta, \text{град}$	$\gamma, \text{град}$	
$\text{NaRb}_2\text{NpO}_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (12)	$P2_1/n$	1078.30; 4	8.2323	13.4846	9.9539	90	102.6161	90	[30]
$\text{NaRb}_2\text{NpO}_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (13)	$P2_1/n$	523.06; 2	5.4558	12.4478	7.9251	90	103.6310	90	[30]
$\text{NaCs}_2\text{NpO}_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (14)	$C2/c$	1125.31; 4	15.0048	9.1361	10.6747	90	129.7361	90	[30]
$\text{NaRb}_2\text{PuO}_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (15)	$P2_1/n$	1071.22; 4	8.2168	13.4645	9.9238	90	102.6626	90	[31]
$\text{NaCs}_2\text{PuO}_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (16)	$C2/c$	1137.93; 4	11.1137	9.9004	10.5390	90	101.0946	90	[31]
$\text{NaRb}_5(\text{PuO}_4(\text{OH})_2)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (17)	$P\bar{1}$	504.802; 1	6.4571	8.2960	10.8404	105.528	97.852	110.949	[31]
$\text{Li}(\text{C}(\text{NH}_2)_3)_2\text{NpO}_4(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (18)	$P\bar{1}$	824.47; 2	7.1581	10.8639	11.7062	81.788	72.814	71.705	[32]

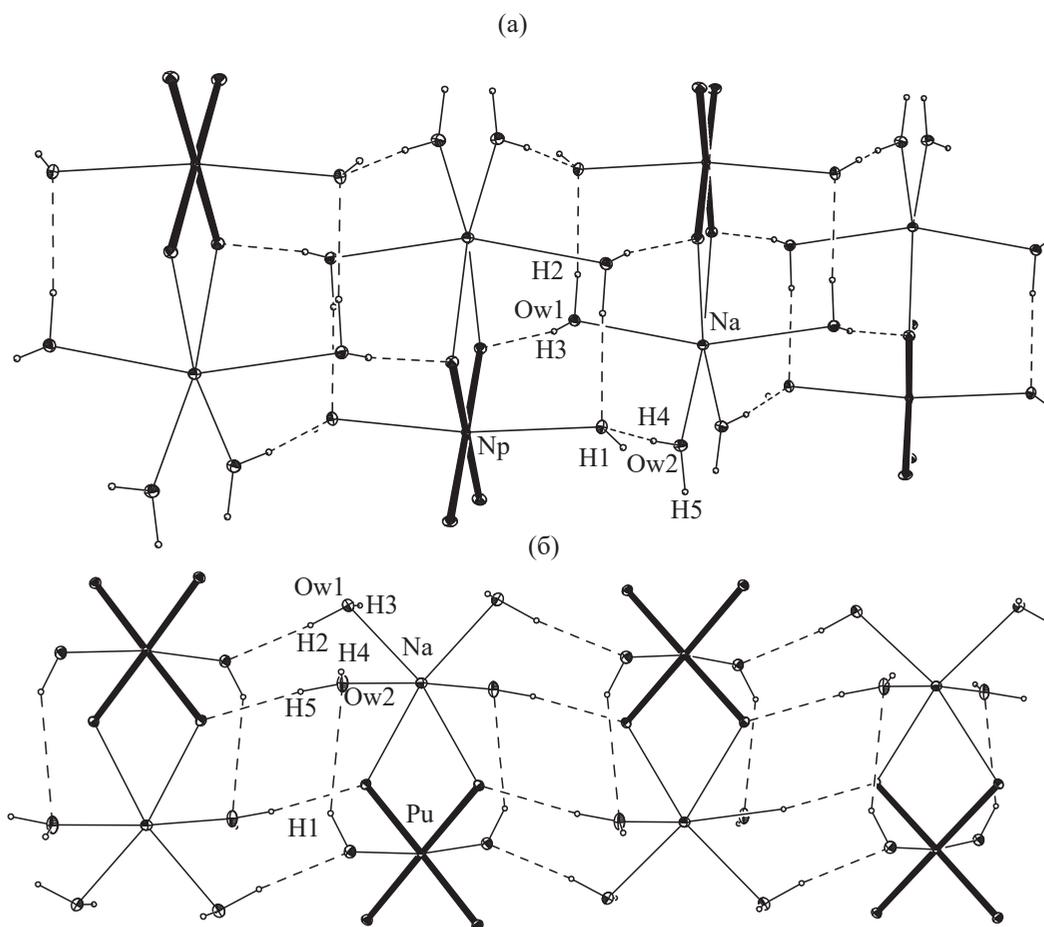


Рис. 10. Цепочки из двойных полиэдров An(VII) и Na в структурах: (а) $\text{NaRb}_2\text{NpO}_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (14) [30]; (б) $\text{NaCs}_2\text{PuO}_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (16) [31].

зуется трехмерная сеть Н-связей. Слой из цепочек КП Np и Na перемежается слоем из крупных катионов Rb⁺ с КЧ 12.

В кристаллической упаковке цезиевой соли 14 КП атомов Np и Na, образуют пары, связанные общим ребром в средней плоскости бипирамиды (группа NpO_4) [30]. Межатомное расстояние $\text{Np} \cdots \text{Na}$ в паре равно 3.350 Å. Н-связи через атомы H2 и H3 молекулы воды Ow^{w1} и атома H4 молекулы воды Ow^{w2} воды в гидратной оболочке Na объединяют двойные полиэдры атомов Np и Na в цепочки (рис. 10а). Цепочки объединяются в слои Н-связями в участие атома H5 молекулы воды Ow2. На рис. 11а представлена проекция одного слоя вдоль направления [001] в кристалле. Между слоями из полиэдров Np и Na практически отсутствует взаимодействие с участием атомов H1 гидроксо-групп и атомов кислорода из соседнего слоя, наименьший межатомный контакт $\text{O}_{\text{OH}} \cdots \text{O}_{\text{NpO}_4}$ равен 3.436 Å.

Слой из анионов $[\text{NpO}_4(\text{OH})_2]^{3-}$ и катионов Na^+ перемежается слоями из крупных катионов Cs⁺ с КЧ 12.

Соли с анионами $[\text{PuO}_4(\text{OH})_2]^{3-}$. Синтез смешанно-катионных солей с анионом $[\text{PuO}_4(\text{OH})_2]^{3-}$ осуществляли с применением 0.16 моль·л⁻¹ Pu(VII) в ~3 моль·л⁻¹ LiOH (15, 16) или 0.08 моль·л⁻¹ Pu(VII) в ~4 моль·л⁻¹ NaOH (17) [31].

Для получения рубидиевых и цезиевых солей к пробе свежеполученного раствора Pu(VII) в LiOH добавляли равный объем 11.5 моль·л⁻¹ RbOH или ~7 моль·л⁻¹ CsOH и полученные смеси разбавляли в три раза 16.7 моль·л⁻¹ NaOH. Смеси оставляли в эксикаторе над гранулированным KOH. Спустя 4 сут образовались черные пластинчатые кристаллы, и РСА подтвердил образование солей состава $\text{NaRb}_2\text{PuO}_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (15) и $\text{NaCs}_2\text{PuO}_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (16).

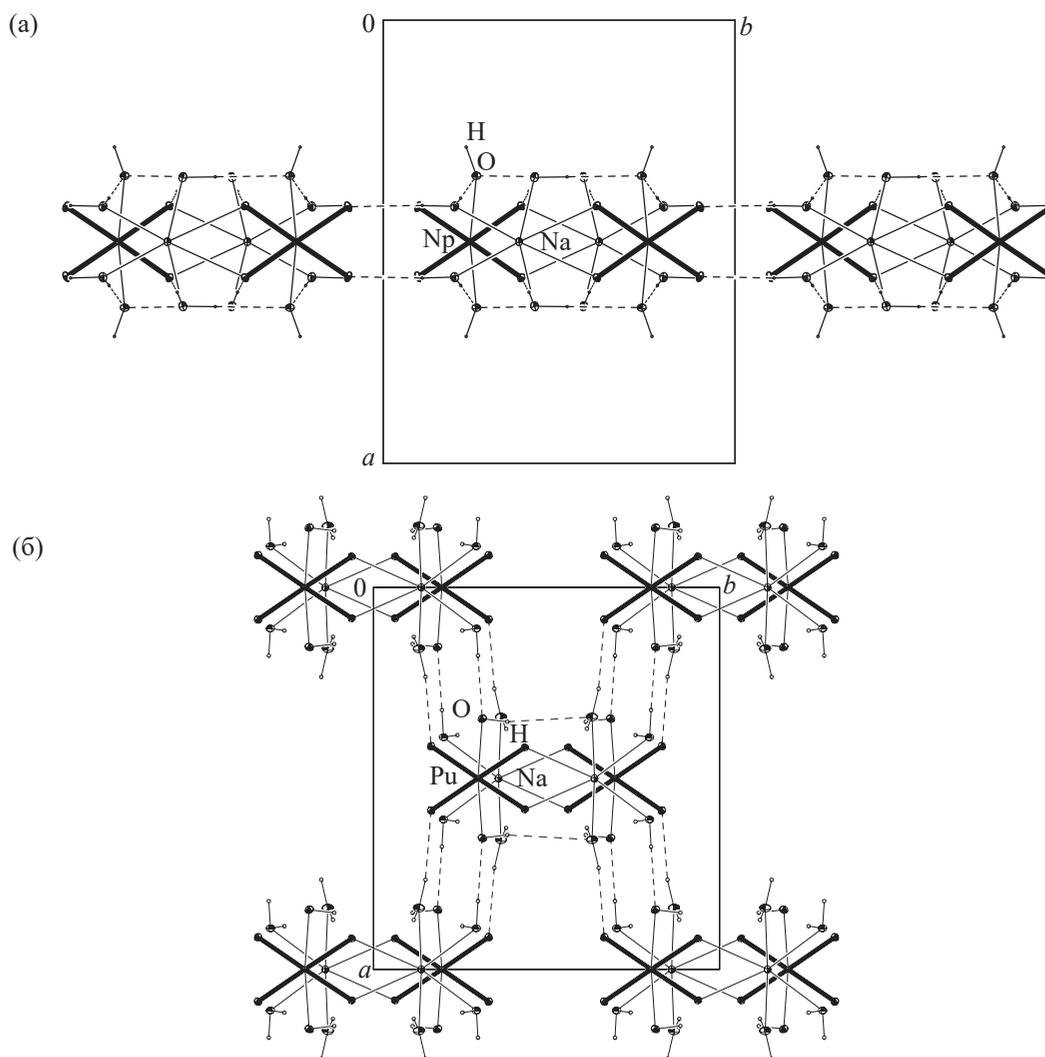


Рис. 11. Цепочки в структуре $\text{NaRb}_2\text{NpO}_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (14) [30], объединенные Н-связями в слои, проекция вдоль [001] (а). Цепочки в структуре $\text{NaCs}_2\text{PuO}_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (16) [31], проекция вдоль [001] (б).

Монокристаллы соли $\text{NaRb}_5(\text{PuO}_4(\text{OH})_2)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (17) [29, 31] были приготовлены добавлением к пробе свежеполученного раствора Pu(VII) в NaOH равного объема $11.5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ RbOH и $16.7 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ NaOH . Смесь выдерживали 4 сут в эксикаторе над гранулированным KOH .

По данным РСА оказалось, что рубидиевые тетрагидраты Pu(VII) 15 и Np(VII) 12 изоструктурны (табл. 2). Цезиевые тетрагидраты Np(VII) 14 и Pu(VII) 16 кристаллизуются в одной и той же пространственной группе, но с разными параметрами ячейки. В структуре 16 КП атомов Pu и Na связываются в пары общим ребром и двоянные полиэдры также связываются Н-связями в цепочки (рис. 10б), межатомное расстояние $\text{Pu} \cdots \text{Na}$ равно 3.330 \AA . При

этом протоны OH -групп взаимодействуют с атомами кислорода молекул воды $\text{O}^{\text{w}2}$ из гидратной оболочки связанного в пару атома Na ($\text{O}_{\text{OH}} \cdots \text{O}_{\text{w}}$ 3.142 \AA). Образованию этой очень слабой Н-связи способствует эффект актинидного сжатия, так как межатомное расстояние в паре $\text{Pu} \cdots \text{Na}$ на $\sim 0.02 \text{ \AA}$ меньше межатомного расстояния в паре $\text{Np} \cdots \text{Na}$. Из-за того что полиэдры Pu и Na расположены друг относительно друга иначе, чем полиэдры Np и Na в структуре 14, возникают Н-связи другой направленности. Цепочки из полиэдров Pu и Na в структуре 16 не связываются в слои (рис. 11б), крупные катионы Cs^+ (КЧ 12) встраиваются в большие полости между цепочками.

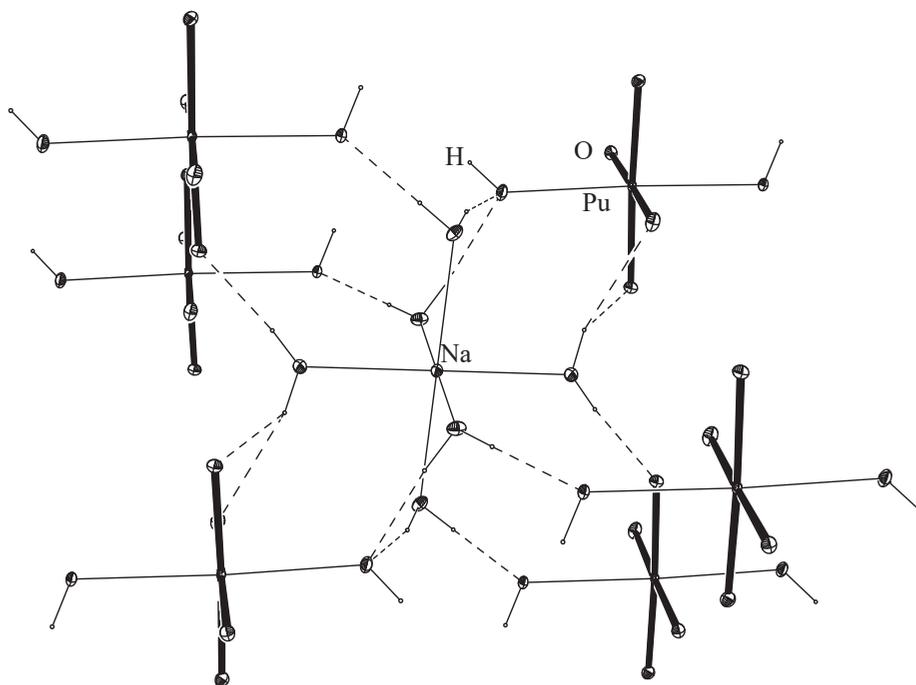


Рис. 12. Фрагмент структуры $\text{NaRb}_5(\text{PuO}_4(\text{OH})_2)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (17) [31].

Соединение **17** выпадает из общего ряда, оно отличается меньшим содержанием Na. В структуре присутствуют 3 независимых катиона Rb^+ с КП в виде 11-, 12- и 13-вершинников. Они связываются в катионный каркас, в который встраиваются не связанные между собой анионы $[\text{PuO}_4(\text{OH})_2]^{3-}$ и гидратированные катионы Na^+ , межатомное расстояние $\text{Pu} \cdots \text{Na}$ равно 5.1243(1) Å. Координационное окружение атомов натрия формируют шесть молекул воды, образуя КП в виде слабо искаженного октаэдра. Каждый КП Na^+ связывается с шестью анионами $[\text{PuO}_4(\text{OH})_2]^{3-}$ через Н-связи (рис. 12).

Сравнивая строение соединений общего состава $\text{NaM}_2\text{AnO}_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}^+ = \text{Rb}, \text{Cs}$), прежде всего отметим тот удивительный факт, что только одно плутониевое соединение **15** изоструктурно своему нептуниевому аналогу **12**. В анионах $[\text{AnO}_4(\text{OH})_2]^{3-}$ структур **12–17** усредненная длина связей $\text{An}-\text{O}$ с атомами кислорода групп AnO_4 равна 1.893 Å для Np(VII) 1.886 Å для Pu(VII) . Усредненная длина связей $\text{An}-\text{OH}$ равна соответственно 2.363 и 2.326 Å. В структурах **12–17** проявляется отклонение от идеального строения анионов $[\text{AnO}_4(\text{OH})_2]^{3-}$ под влиянием водородного связывания.

Соль $\text{Li}(\text{C}(\text{NH}_2)_3)_2\text{NpO}_4(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Комплекс с гуанидинием **18** [32] по условиям получения и со-

ставу является в определенном смысле уникальным среди описанных выше солей аниона $[\text{NpO}_4(\text{OH})_2]^{3-}$ с однозарядными катионами щелочных элементов. Последние были синтезированы только из сильнощелочных сред, в то время как соединение **18** удалось впервые получить из растворов с низкой (менее 0.1 моль·л⁻¹) концентрацией ионов OH^- . Кроме того, гуанидиниевая соль является пока единственным структурно изученным и сравнительно устойчивым соединением Np(VII) , в состав которого входит однозарядный органический катион. Синтез **18** проводили следующим образом.

К отмеренному объему раствора 0.15 моль·л⁻¹ Np(VII) в 0.8 моль·л⁻¹ LiOH добавляли раствор 0.5 моль·л⁻¹ гуанидиннитрата в количестве, необходимом для нейтрализации LiOH и создания избытка, в ~3 раза превосходящего содержание Np(VII) в пробе. Полученный раствор выдерживали в холодильнике ($T \sim 5^\circ\text{C}$) в бюксе с гранулированным КОН. Для структурных исследований удалось отобрать тонкий пластинчатый кристалл из пробы на начальном этапе кристаллизации продукта.

В структуре **18** два независимых аниона $[\text{NpO}_4(\text{OH})_2]^{3-}$ с центральными атомами Np1 и Np2 [32]. В кристалле можно выделить слои, образованные анионами с центральным атомом Np2 ,

окруженным четырьмя ионами $[\text{C}(\text{NH}_2)_3]^+$. Гидратированные катионы Li^+ имеют КП в виде тетраэдров, образованного атомами кислорода четырех из шести независимых молекул воды, две молекулы воды являются кристаллизационными. КП катионов Li^+ объединяются Н-связями в зигзагообразные цепочки. Анионы с центральным атомом NpI располагаются между цепочками гидратированных катионов Li^+ . Трехмерная сеть водородных связей объединяет все составные части структуры. В отличие от соединений с внешнесферными катионами Na^+ , K^+ , Rb^+ и Cs^+ , где атомы кислорода анионов $[\text{NpO}_4(\text{OH})_2]^{3-}$ включены в КП атомов щелочных металлов, катионы Li^+ и $[\text{C}(\text{NH}_2)_3]^+$ взаимодействуют с кислородным окружением Np(VII) только через атомы водорода с образованием сложной системы Н-связей типа $\text{O}^{\text{w}}-\text{H}\cdots\text{O}$ и $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$.

2.4. Соединения анионов $[\text{AnO}_4(\text{OH})_2]^{3-}$ с трехзарядными комплексными катионами

Кроме описанных выше катионов, для выделения Np(VII) и Pu(VII) из растворов с высокой концентрацией ионов OH^- пригодны некоторые трехзарядные комплексные катионы, относительно устойчивые к действию щелочей. Из них особенно удобным и эффективным оказался $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$. Так, уже в ранней работе [2] методом совместного слива растворов с концентрацией Np(VII) 3–5 г/л в $1\text{--}2\text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ NaOH и $0.05\text{--}0.1\text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ в $0.5\text{--}1\text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ NaOH было получено соединение в виде темно-зеленых пластинчатых кристаллов, которое после промывки водой, ацетоном и эфиром и сушки на воздухе имело состав, соответствующий брутто-формуле $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{NpO}_5\cdot n\text{H}_2\text{O}$ с $n \sim 3$. Соединение практически нерастворимо в воде и спирте, но заметно растворяется в щелочах [33]. Его произведение растворимости в $1\text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ NaOH при 20°C равно $\sim 5 \times 10^{-8}$ и резко снижается с уменьшением $[\text{OH}^-]$. Было также обнаружено, что $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{NpO}_5\cdot n\text{H}_2\text{O}$ может быть получен в виде пластинчатых и игольчатых кристаллов. Игольчатая фаза $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{NpO}_5\cdot n\text{H}_2\text{O}$ неустойчива под слоем маточного раствора с невысокой концентрацией ионов OH^- ($0.3\text{--}1.5\text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$) и при комнатной температуре достаточно быстро переходит в пластинчатую.

Анализ порошковых рентгенограмм игольчатой и пластинчатой фаз $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{NpO}_5\cdot n\text{H}_2\text{O}$ показал, что

они имеют различающиеся кристаллические решетки. Пластинчатая фаза легко получается в виде монокристаллов при выдержке в холодильнике 2–5 сут раствора с концентрацией $0.02\text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ Np(VII), $4\text{--}5\text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ LiOH и $0.025\text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$. По данным PCA [34, 35], состав соединения соответствует формуле $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{NpO}_4(\text{OH})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (19).

Для изучения состава и структуры игольчатой фазы $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{NpO}_5\cdot n\text{H}_2\text{O}$ первоначально было уточнено влияние условий осаждения Np(VII) ионами $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ на фазовый состав осадков и его изменение в маточном растворе во времени [35]. Эксперименты показали, что из разбавленных растворов Np(VII) с концентрацией LiOH $0.5\text{--}2\text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ в интервале $5\text{--}25^\circ\text{C}$ образуются только пластинчатые кристаллы. Однако с увеличением концентрации LiOH до $\geq 4\text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ при $5\text{--}15^\circ\text{C}$ из раствора первоначально выделяется чистая игольчатая фаза. Повышение температуры до 25°C способствует образованию пластинчатой фазы даже при высокой концентрации щелочи. Следует особо отметить, что с ростом концентрации LiOH и с понижением температуры скорость образования осадков замедляется и увеличивается размер кристаллов обеих фаз. Кроме того, одновременно снижается скорость перехода иголок в пластинки. Так, в маточном растворе с $T = 5^\circ\text{C}$ и концентрацией щелочи $5\text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ игольчатая фаза сохраняется без изменения более суток.

С учетом полученных результатов для приготовления игольчатых кристаллов $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{NpO}_5\cdot n\text{H}_2\text{O}$ в сухом виде были выбраны следующие условия осаждения: $[\text{Np}(\text{VII})] = 0.01\text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$, $[\text{OH}^-] = 4\text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3] = 0.015\text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ и $T = 5\text{--}7^\circ\text{C}$. Образовался мелкокристаллический осадок, порошковая рентгенограмма которого показала, что продукт является чистой, хорошо закристаллизованной игольчатой фазой. Свежеприготовленное соединение сразу же анализировали на Np(VII) спектрофотометрически и на кобальт весовым методом. По данным анализов первоначальный состав соединения можно выразить формулой $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{NpO}_4(\text{OH})_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ с $n \approx 1$.

Игольчатые кристаллы, пригодные для рентгеноструктурных измерения, были получены методом встречной диффузии. В пробирку была отобрана проба $0.05\text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ Np(VII) в $10\text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ NaOH, затем осторожно залит промежуточный

слой $7 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ NaOH и сверху помещен раствор $0.05 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$. Пробу выдерживали в холодильнике при $5\text{--}7^\circ\text{C}$ в течение 7 сут. Образовавшийся осадок отделяли от маточного раствора декантацией, промывали охлажденной водой и оставляли на воздухе до полного высыхания. Из полученной сухой смеси выбирали игольчатые кристаллы, пригодные для РСА. Результаты рентгенодифракционного исследования показали, что игольчатая фаза $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{NpO}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ представляет собой соль $(\text{Co}(\text{NH}_3)_6)_3(\text{NpO}_4(\text{OH})_2)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**20**), что удовлетворительно согласуется с данными химических анализов.

Ионы $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ были опробованы в роли осадителей также для $[\text{PuO}_4(\text{OH})_2]^{3-}$. Первые попытки в этом направлении были безуспешными [36]. Опыты показали, что добавление $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ к раствору Pu(VII) в $0.5\text{--}1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ щелочи вызывает быстрое восстановление последнего до шестивалентного состояния. Однако позже [37] было установлено, что при добавлении к раствору $0.02 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ Pu(VII) в $5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ NaOH небольшого избытка $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ выделяется темно-зеленый кристаллический осадок, который неустойчив под слоем маточного раствора, но может быть выделен быстрой фильтрацией на стеклянном фильтре, промыт водой и высушен в эксикаторе над CaCl_2 . Полученный продукт имеет состав, выражаемый брутто-формулой $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{PuO}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, и достаточно устойчив при хранении в сухом виде.

Помимо $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, в качестве осадителя Np(VII) из щелочных растворов можно использовать катионы $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ (en – этилендиамин, $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$) и $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{3+}$. Так, добавление избытка $\text{Cr}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ к щелочным растворам Np(VII) приводит к выделению темно-бурого осадка состава $\text{Cr}(\text{NH}_3)_6\text{NpO}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ с n в пределах $1\text{--}3$ [38]. Это соединение неустойчиво при хранении вследствие восстановления Np(VII). Было также установлено, что при добавлении насыщенного раствора $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_3$ к Np(VII) в $0.5\text{--}1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ NaOH выпадает плотный темно-зеленый осадок, который после промывки водой, спиртом и высушивания на воздухе имеет состав, соответствующий брутто-формуле $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{NpO}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [33]. Аналогичное соединение было приготовлено и в случае Pu(VII) [37]. Для его синтеза к раствору Pu(VII) в $2\text{--}5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ NaOH добавляли стехиоме-

трическое количество $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_3$ и выпавший мелкокристаллический темно-зеленый осадок быстро отделяли от маточного раствора на стеклянном фильтре под вакуумом, промывали водой и сушили в струе воздуха. Избыток осадителя недопустим, поскольку он вызывает быстрое восстановление Pu(VII). По результатам анализа состав соединения выражается формулой $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{PuO}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Строение соединений $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ и $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{3+}$ с анионами $[\text{AnO}_4(\text{OH})_2]^{3-}$ не изучалось. Однако, учитывая аналогию в условиях и характере их осаждения с синтезом $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{NpO}_4(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, можно с большой вероятностью утверждать, что формулы этих соединений следует записывать как $\text{Cr}(\text{NH}_3)_6\text{NpO}_4(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{AnO}_4(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Соединение $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ с $[\text{NpO}_4(\text{OH})_2]^{3-}$ первоначально синтезировали добавлением избытка $0.1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ $\text{Co}(\text{en})_3\text{Cl}_3$ к $0.02\text{--}0.03 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ Np(VII) в $2 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ KOH с последующим отделением осадка на стеклянном фильтре, промывкой охлажденной водой, спиртом и сушкой в струе воздуха [39]. Оно выделялось в виде тонких темно-зеленых пластинок, обладающих повышенной растворимостью в щелочах. Позже [40] на основе дополнительных опытов были выбраны условия получения соединения в виде монокристаллов, пригодных для РСА. К пробе $0.05 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ Np(VII) в $0.35 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ LiOH, охлажденной в стакане со льдом, добавляли трехкратный избыток $0.5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ $\text{Co}(\text{en})_3\text{Cl}_3$. При этом выпадал объемистый мелкокристаллический осадок, в котором через 15 мин появились быстро растущие друзы зеленых кристаллов, состоящие из тонких ромбических пластинок. Перекристаллизация осадка закончилась в течение примерно получаса. Из полученного продукта был выбран пластинчатый кристалл для рентгеноструктурного исследования. Результаты последнего показали, что состав соединения выражается формулой $\text{Co}(\text{en})_3\text{NpO}_4(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**21**).

Соли с катионом $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$. Важнейшие кристаллографические характеристики соединений представлены в табл. 3. Структуры **19** и **20** принадлежат к островному типу и состоят из тетрагонально-бипирамидальных анионов $[\text{NpO}_4(\text{OH})_2]^{3-}$, октаэдрических катионов $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ и молекул кристаллизационной воды [34, 35].

Таблица 3. Кристаллографические данные комплексов с 3-х зарядными катионами и цепочечных соединений

Соединение	Пространственная группа	$V, \text{Å}^3$; Z	Параметры ячейки						Ссылки
			$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$\alpha, \text{град}$	$\beta, \text{град}$	$\gamma, \text{град}$	
$\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{NpO}_4(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (19)	$P2_1/n$	622.15; 2	6.7747	8.4633	10.8733	90	93.681	90	[35]
$(\text{Co}(\text{NH}_3)_6)_3(\text{NpO}_4(\text{OH})_2)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (20)	$P\bar{1}$	867.27; 1	8.5967	10.0499	11.3250	68.060	73.966	89.544	[35]
$[\text{Co}(\text{en})_3]\text{NpO}_4(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (21)	$P2_1/c$	1858.6; 4	10.4708	12.2302	14.8586	90	102.369	90	[40]
$\text{LiCo}(\text{NH}_3)_6\text{Np}_2\text{O}_8(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (22)	$C2/c$	1509.3; 4	10.739	10.450	15.013	90	116.38	90	[43]
$\text{NaCo}(\text{NH}_3)_6\text{Np}_2\text{O}_8(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (22a)	$C2/c$	1549.7; 4	10.865	10.597	14.867	90	115.13	90	[43]
$\text{CaNpO}_4\text{OH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (23)	$P2_1/n$	688.46; 4	7.8287	8.4611	10.8720	90	107.061	90	[44]
$\text{CaNpO}_4\text{OH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (24)	$P\bar{1}$	391.67; 2	6.3757	8.0530	8.4035	80.551	68.856	77.944	[44]
$\text{BaNpO}_4\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (25)	$P\bar{1}$	284.24; 2	6.7632	6.9958	7.4052	88.948	65.287	65.411	[44]
$\text{SrNpO}_4\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (25a)	$P\bar{1}$	285.52; 2	6.7692	7.0073	7.4178	88.869	65.326	65.368	[44]

В соединении **19** атомы Np и Co находятся в центрах симметрии, упаковка ионов близка к структурному типу NaCl [34]. В структуре **20** одна пара независимых атомов Np и Co находится в центре симметрии, вторая пара – в общем положении [35].

Водородное связывание играет важную роль в формировании упаковки в кристаллах соединений **19** и **20**. В структурах присутствуют три возможных донора протонов: это молекулы воды, OH-группы комплексных анионов $[\text{NpO}_4(\text{OH})_2]^{3-}$ и молекулы аммиака катионов $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$. Как показал анализ, Н-связи типа N–H···O в целом слабее связей типа O–H···O. Очевидно, что Н-связи с участием молекул воды и анионов $[\text{NpO}_4(\text{OH})_2]^{3-}$ должны оказывать большее влияние на формирование обеих структур, чем связи с участием катионов $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$.

В пластинчатых кристаллах **19** образуется трехмерная сеть Н-связей с участием молекул воды и всех атомов кислорода ионов $[\text{NpO}_4(\text{OH})_2]^{3-}$. В игольчатых кристаллах **20** молекулы воды, располагаясь между ионами $[\text{NpO}_4(\text{OH})_2]^{3-}$, через водородное взаимодействие связывают их в слои. При этом не все атомы кислорода групп NpO_4 в анионах задействованы в Н-связях. В результате в кристалле **20** образуется двумерная сеть Н-связей между молекулами воды и анионами $[\text{NpO}_4(\text{OH})_2]^{3-}$. Катионы $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ образуют прослойку между этими слоями, связываясь с атомами кислорода водородными связями типа N–H···O.

Одной из причин различия в характеристиках водородного связывания соединений **19** и **20** является разное количество молекул воды, включенных в состав соединения. В структуре **19** на один анион приходится две молекулы воды, тогда как в **20** – 4/3 молекулы воды. В целом менее упорядоченная структура **20** характеризуется более слабыми Н-связями с участием молекул воды по сравнению со структурой **19**. Кроме того, в структуре **19** катионы $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ целиком задействованы в Н-связях типа N–H···O, а в структуре **20** – нет. Поэтому в растворах игольчатая фаза **20** перекристаллизуется в более устойчивую пластинчатую фазу **19** с плотной упаковкой и трехмерной системой водородных Н-связей.

Соль с катионом $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$. Структура **21** также принадлежит к островному типу и построена из анионов $[\text{NpO}_4(\text{OH})_2]^{3-}$, катионов $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ и молекул кристаллизационной воды. Катионы и анионы в структуре **21** образуют электронейтральные слои, в межслоевом пространстве расположены молекулы воды [40]. Комплекс **21** является пока единственным примером структурно охарактеризованного соединения Np(VII), для которого можно проследить влияние водородного связывания на геометрические характеристики аниона $[\text{NpO}_4(\text{OH})_2]^{3-}$. Здесь не имеющий центра симметрии катион $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ является причиной того, что центросимметричный по своей природе анион $[\text{NpO}_4(\text{OH})_2]^{3-}$ локализуется

ся в общем положении и в нем не происходит выравнивания связей и валентных углов по условиям симметрии. Кроме того, атомы кислорода аниона не включены в координационную сферу внешнесферного катиона $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$.

В кристаллах соединения **21** образуется трехмерная система Н-связей трех типов в зависимости от природы доноров протонов, в роли которых выступают H_2N -группы этилендиамина, молекулы воды и ОН-группы анионов $[\text{NpO}_4(\text{OH})_2]^{3-}$. Анализ водородных связей показывает, что есть прямая зависимость длин связей в группе NpO_4 от суммарной прочности водородных связей, приходящихся на каждый атом кислорода – акцептор протона, разброс в длинах связей $\text{Np}-\text{O}$ $\Delta = 0.062 \text{ \AA}$. Для связей $\text{Np}-\text{OH}$ такая явная зависимость не просматривается ($\Delta = 0.010 \text{ \AA}$), по-видимому, потому, что ОН-группы являются и донорами и акцепторами протонов в водородном связывании, причем акцепторные Н-связи весьма неравноценны по прочности.

2.5. Соединения *An(VII)* с катионами щелочноземельных элементов

Образование труднорастворимых соединений Np(VII) и Pu(VII) в щелочных растворах при добавлении катионов щелочноземельных элементов было отмечено уже в первой публикации по получению семивалентных нептуния и плутония [1]. Позже [33, 36] эти реакции были изучены более подробно. Было показано, что осаждение An(VII) ионами Ba^{2+} и Sr^{2+} следует проводить из растворов с концентрацией OH^- $0.5\text{--}1 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ путем добавления $0.1\text{--}0.2 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ или $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ в избытке, не превышающем растворимости $\text{Ba}(\text{OH})_2$ или $\text{Sr}(\text{OH})_2$ в жидкой фазе. В подобных условиях было получено также соединение Np(VII) с ионами Ca^{2+} , аналогичное производным бария и стронция [38, 41]. Все эти соединения выделяются из щелочных растворов в виде рыхлых светло-зеленых (в случае нептуния) и темно-синих (в случае плутония) осадков, состав которых после промывки водой и высушивания при комнатной температуре можно описать общей брутто-формулой $\text{M}_3(\text{NpO}_5)_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}^{2+} = \text{Ba}, \text{Sr}$ или Ca). Однако, учитывая окраску и результаты измерений спектров ЯГР (см. ниже), указанные соединения можно рассматривать как производные анионов $[\text{AnO}_4(\text{OH})_2]^{3-}$, т.е. как $\text{M}_3(\text{AnO}_4(\text{OH})_2)_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Соединения $\text{M}_3(\text{NpO}_5)_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}^{2+} = \text{Ba}, \text{Sr}$ или Ca) заметно растворяются в щелочах. В $1 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ NaOH произведение растворимости $\text{Ba}_3(\text{NpO}_5)_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ при 20°C составляет $\sim 2 \times 10^{-18}$ [33]. В сопоставимых условиях растворимость $\text{Sr}_3(\text{NpO}_5)_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ca}_3(\text{NpO}_5)_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ заметно выше, чем в случае бариевой соли. Плутониевые соли $\text{Ba}_3(\text{PuO}_5)_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Sr}_3(\text{PuO}_5)_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ под слоем $0.5\text{--}1.5 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ щелочи в течение нескольких часов при комнатной температуре переходят в коричневые осадки соединений Pu(VI) .

В дополнение к изложенному, в работе [42] были получены новые уточнения о получении и свойствах $\text{M}_3(\text{NpO}_5)_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}^{2+} = \text{Ba}, \text{Sr}$ или Ca). В ходе многократных синтезов этих соединений было замечено, что после осаждения $\text{Ca}_3(\text{NpO}_5)_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ и в меньшей степени $\text{Sr}_3(\text{NpO}_5)_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ маточные растворы и промывные воды имеют слабую светло-зеленую окраску. Это свидетельствует о небольшой растворимости данных соединений в воде и разбавленных ($0.1\text{--}0.2 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$) растворах LiOH . Из таких растворов путем медленного испарения были выделены монокристаллы новых соединений типа $\text{MNpO}_4\text{OH}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}^{2+} = \text{Ca}$ или Sr), структура которых рассмотрена ниже. $\text{Ba}_3(\text{NpO}_5)_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ осаждается в указанных выше условиях практически количественно и в воде нерастворим.

Влажные осадки $\text{M}_3(\text{NpO}_5)_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ проверяли на накопление в них Np(VI) в ходе приготовлений. Специальные анализы показали, что в образцах соединений непосредственно после осаждения и промывки водой при комнатной температуре содержится очень малая примесь Np(VI) , граничащая с погрешностью анализов. Сухие же свежеприготовленные препараты $\text{M}_3(\text{NpO}_5)_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ содержат до $3\text{--}7\%$ Np(VI) . Очевидно, некоторое восстановление Np(VII) в соединениях протекает в процессе их высушивания в струе воздуха. По содержанию нептуния после восстановления до пятивалентного состояния были вычислены молекулярные массы высушенных образцов $\text{M}_3(\text{NpO}_5)_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ и оценены величины n , равные примерно 12, 7 и 6 для кальциевой, стронциевой и бариевой солей соответственно. Сухие соединения на воздухе при комнатной температуре весьма устойчивы и не гигроскопичны. После хранения в течение более 2 месяцев в закрытом бюксе содержание Np(VII) , по данным анализов,

снизилось в образцах солей бария на ~15, стронция – на ~13 и кальция – на ~24% [42].

Измерения порошковых рентгенограмм $M_3(NpO_5)_2 \cdot nH_2O$ показали, что все соединения получают только в виде рентгеноаморфных осадков [42]. Попытки перевести $M_3(NpO_5)_2 \cdot nH_2O$ с $M^{2+} = Sr$ и Ba в хорошо закристаллизованное состояние выдержкой их под слоем маточных растворов в течение 3 месяцев или коагуляцией при нагревании до 80°C были безуспешными. Такое поведение этих соединений, очевидно, обусловлено особенностями их строения. Вероятно, они являются комплексными полимерами, в которых центральными атомами являются катионы щелочноземельных элементов, а анионы $[NpO_4(OH)_2]^{3-}$ служат мостиковыми лигандами. Подобные сложные полимерные соединения часто бывает трудно получить в хорошо закристаллизованном состоянии.

2.6. Цепочечные соединения $An(VII)$, родственные солям с анионами $[AnO_4(OH)_2]^{3-}$

Все структуры, рассмотренные выше, относятся к островному типу, их основу составляют изолированные анионные комплексы $[AnO_4(OH)_2]^{3-}$, однако оказалось, что в данных системах возможно также образование цепочечных соединений.

Особый интерес вызвало получение в виде монокристаллов изоструктурных соединений общего состава $MCo(NH_3)_6Np_2O_8(OH)_2 \cdot 2H_2O$, где $M^+ = Li$ (**22**) или Na (**22a**), и на примере литиевого соединения изучить строение этих соединений [43]. Синтез осуществляли методом встречной диффузии. При получении литиевого соединения в пробирку послойно помещали растворы 0.015 моль·л⁻¹ Np(VII) в 1 моль·л⁻¹ LiOH, 1 моль·л⁻¹ LiOH и 0.02 моль·л⁻¹ $Co(NH_3)_6Cl_3$ и оставляли на две недели. В итоге на стенках образовались пирамидальные кристаллы, которые отбирали механически. Их состав определен химическим анализом и методом РСА. Аналогично готовили натриевую соль, калиевую соль получить не удалось.

Позже в ходе экспериментального изучения влияния условий на взаимодействие Np(VII) с ионами $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ было обнаружено, что из растворов с низкой концентрацией LiOH (0.05–0.15 моль·л⁻¹) выделяются нерастворимые объемистые буровато-черные осадки [35]. По результатам спектрофотометрических измерений оказалось, что осажда-

ется соединение, состав которого характеризуется отношением $[NpO_4(OH)_2]^{3-} : [Co(NH_3)_6]^{3+} = 2 : 1$. Соединение было получено из раствора 0.0015 моль·л⁻¹ Np(VII) в 0.005 моль·л⁻¹ LiOH путем добавления $Co(NH_3)_6Cl_3$ до концентрации 0.001 моль·л⁻¹ с последующей коагуляцией осадка 15 мин в холодильнике, фугованием, тщательной промывкой охлажденной водой и сушкой в струе кислорода. Результаты анализа сухого продукта показали, что в полученном соединении спустя сутки после его приготовления практически весь нептуний находится только в семивалентном состоянии и его содержание составляет 56.5%. В пределах погрешности анализа это совпадало с содержанием Np (56.43%) в соединении $LiCo(NH_3)_6Np_2O_8(OH)_2 \cdot 2H_2O$. Получить это соединение в хорошо закристаллизованном виде не удалось, тем не менее, РФА подтвердил, что выделилась соль **22**.

Кристаллографические параметры литиевого соединения **22** приведены в табл. 3. Кристаллы изоструктурного натриевого соединения **22a** имели двойниковую природу, и структура не была решена.

По результатам РСА [43] оказалось, что соединение $LiCo(NH_3)_6Np_2O_8(OH)_2 \cdot 2H_2O$ (**22**) имеет строение, основу которого представляют цепочки, в состав которых входят анионы $[NpO_4(OH)_2]^{3-}$. На основе полученных результатов авторы высказали предположение, что в растворах Np(VII) находится в виде анионов $[NpO_4(OH)_2]^{3-}$, которые при быстром осаждении катионами $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ образуют $Co(NH_3)_6[NpO_4(OH)_2] \cdot 2H_2O$. Это предположение нашло впоследствии полное подтверждение.

Кроме $MCo(NH_3)_6Np_2O_8(OH)_2 \cdot 2H_2O$ ($M^+ = Li$ или Na) [43], цепочечную структуру имеют соединения Np(VII) с катионами щелочноземельных элементов состава $MNpO_4OH \cdot nH_2O$ ($M^{2+} = Ca, Sr$ и Ba) [44]. Методика их синтеза в виде монокристаллов зависит от природы щелочноземельного элемента.

В случае $CaNpO_4OH \cdot nH_2O$ синтез осуществлялся следующим образом: отбирали пробу ~0.1 моль·л⁻¹ Np(VII) в 0.8 моль·л⁻¹ LiOH, разбавляли в 10 раз водой и осаждали $Ca_3(NpO_5)_2 \cdot nH_2O$ добавлением небольшого избытка 0.2 моль·л⁻¹ $Ca(NO_3)_2$. Выпавший осадок коагулировали в течение ~5 мин, отделяли от маточного раствора, промывали водой и обрабатывали при перемешивании ~15 мин 5 мл 0.05 моль·л⁻¹ LiOH. Затем светло-зеленой щелочной

раствор отделяли от оставшегося осадка и оставляли на медленное испарение в течение 3–5 сут в эксикаторе с гранулированным КОН. В итоге после сокращения объема раствора до ~1 мл образовывались монокристаллы черного цвета, которые имели форму удлинённых призм и ромбов. Маточный же раствор был практически бесцветным. По результатам рентгеноструктурного исследования призматические кристаллы имели состав $\text{CaNpO}_4\text{OH}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**23**), а ромбические – $\text{CaNpO}_4\text{OH}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**24**). Кристаллы в воде нерастворимы и оставались без видимого изменения под слоем $0.05\text{--}0.1$ моль·л⁻¹ щелочи в течение, по крайней мере, трех недель.

Методика приготовления $\text{CaNpO}_4\text{OH}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ оказалась непригодной для получения аналогичной бариевой соли вследствие очень низкой растворимости $\text{Ba}_3(\text{NpO}_5)_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ в $0.05\text{--}0.1$ моль·л⁻¹ LiOH. Поэтому после ряда пробных опытов бариевое соединение удалось синтезировать следующим способом.

В центрифужной пробирке осаждали $\text{Ba}_3(\text{NpO}_5)_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ из раствора Np(VII) в разбавленном LiOH небольшим избытком $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$. Выпавший осадок тщательно промывали водой и заливали 3 мл 0.1 моль·л⁻¹ LiOH. Затем добавляли 0.05 мл ~ 0.1 моль·л⁻¹ Np(VII) в 0.8 моль·л⁻¹ LiOH и после перемешивания оставляли на две недели в закрытой пробирке. В итоге на дне пробирки образовались друзы черных призматических кристаллов. Результаты РСА показали, что состав бариевого соединения описывается формулой $\text{BaNpO}_4\text{OH}\cdot \text{H}_2\text{O}$ (**25**).

Стронциевое соединение типа $\text{MNpO}_4\text{OH}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ было приготовлено по методике, подобной получению кальциевых солей. Различие состояло только в том, что вместо $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ использовали $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ и осадок $\text{Sr}_3(\text{NpO}_5)_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ обрабатывали не 0.05 , а 0.1 моль·л⁻¹ LiOH. Повышенная концентрация щелочи была необходима для увеличения растворимости осадка. После отделения последнего центрифугированием и выдержки маточного раствора в эксикаторе с гранулированным КОН в течение нескольких суток из раствора выделилось небольшое количество сростков мелких кристаллов черного цвета. Они оказались крайне низкого качества. Тем не менее, удалось найти кристалл, на котором была определена элементарная ячейка и подтверждена изоструктурность бариевого и стронциевого со-

единений. Отсюда был сделан вывод, что состав стронциевого соединения выражается формулой $\text{SrNpO}_4\text{OH}\cdot \text{H}_2\text{O}$ (**25a**).

К необычным следует, очевидно, отнести соединение, полученное медленным добавлением $0.1\text{--}0.5$ моль·л⁻¹ нитрата алюминия к $\sim 10^{-2}$ моль·л⁻¹ Np(VII) в $0.4\text{--}0.5$ моль·л⁻¹ NaOH до достижения pH 10–11 [45]. В конечном рентгеноаморфном продукте зеленого цвета молярное отношение Al : Np было близко к 1 : 1. ИК спектр соединения сходен со спектрами $\text{M}_3(\text{NpO}_5)_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}^{2+} = \text{Ba}$ или Sr). Для описания его состава предложена формула $\text{AlNpO}_5\cdot n\text{H}_2\text{O}$. Строение и свойства данного соединения нуждаются в дополнительном изучении.

Соли $\text{MCo}(\text{NH}_3)_6\text{Np}_2\text{O}_8(\text{OH})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}^+ = \text{Li}, \text{Na}$). В структуре **22** содержатся два кристаллографически независимых атома Np1 и Np2 и в кристалле образуются бесконечные цепочки из чередующихся анионов $[\text{NpO}_4(\text{OH})_2]^{3-}$ (атом Np1) и групп NpO_4 (атом Np2), связанных мостиковыми атомами кислорода (рис. 13а). Атом Np2 в группе NpO_4 служит координирующим центром для двух комплексных анионов $[\text{NpO}_4(\text{OH})_2]^{3-}$ (на рис. 13а для наглядности в анионах добавлены атомы H), которые в свою очередь выступают как бидентатные мостиковые лиганды для соседних группировок NpO_4 . В centrosимметричном анионе $[\text{NpO}_4(\text{OH})_2]^{3-}$ длины связей Np1–O в экваториальной группе NpO_4 сильно различаются (1.85 и 1.96 Å), длина связи Np1–OH равна 2.31 Å. В группе NpO_4 длины связей Np2–O равны 1.88 и 1.89 Å, а расстояние до атомов кислорода групп NpO_4 анионов $[\text{NpO}_4(\text{OH})_2]^{3-}$ равно ~ 2.36 Å. Угол Np1–O–Np2 в цепочках равен 135.7° .

Катионы Li^+ в структуре **22** включены в цепочки. В координационную сферу лития входят шесть атомов кислорода: четыре атома от трех КП Np(VII) и две молекулы воды. КП атома Li – сильно искаженный октаэдр. Между цепочками состава $[\text{Li}(\text{NpO}_4)(\text{NpO}_4(\text{OH})_2)(\text{H}_2\text{O})_2]^{3-}$ расположены октаэдрические катионы $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$.

Соли $\text{MNpO}_4\text{OH}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}^{2+} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$). Основу структур $\text{MNpO}_4\text{OH}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ также составляют бесконечные анионные цепочки, но они принципиально отличаются от цепочек, найденных в соединении **22**. В структурах **23–25** группы NpO_4 связываются через OH-группы в бесконечные цепочки $[\text{NpO}_4\text{OH}]_n^{2n-}$, показанные на рис. 13б на

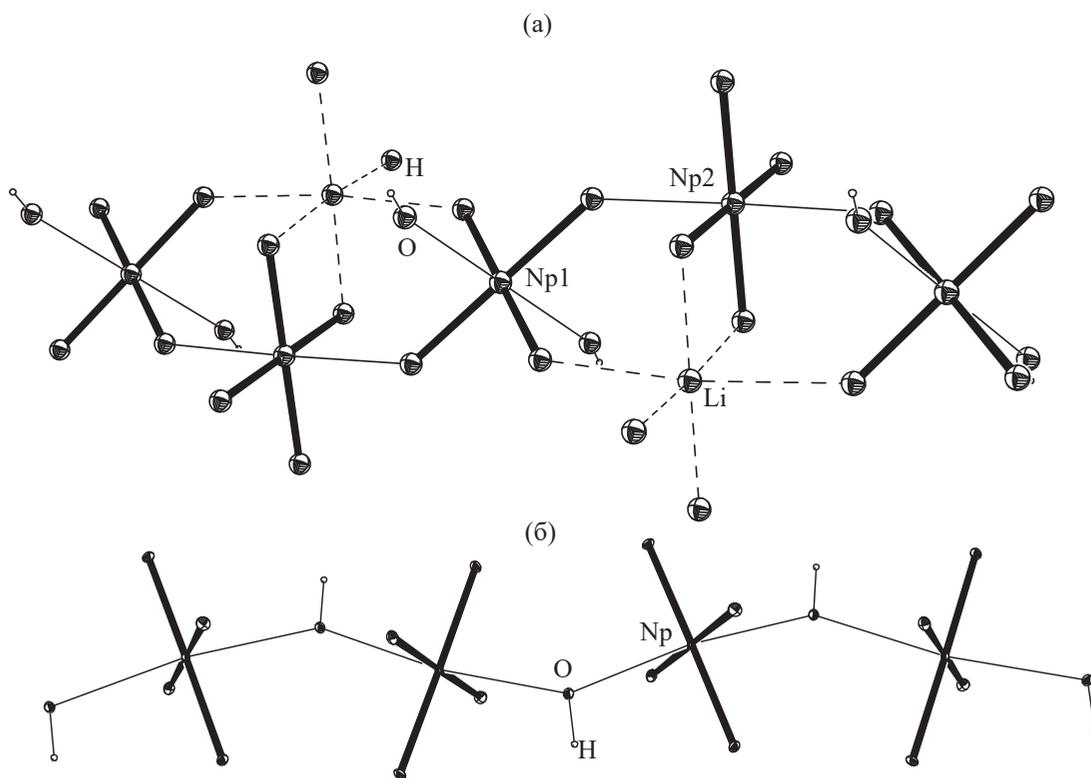


Рис. 13. Анионные цепочки в структурах: (а) $\text{LiCo}(\text{NH}_3)_6\text{Np}_2\text{O}_8(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**22**) [43]; (б) $\text{MNpO}_4(\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) (**23–25**) [44].

примере соединения **23**. Средняя длина связей $\text{Np}-\text{OH}$ в цепочках равна 2.375 Å (**23**), 2.368 Å (**24**) и 2.345 Å (**25**). Длины связей $\text{Np}-\text{O}$ в группах NpO_4 в структурах **23–25** близки и имеют среднюю величину 1.883 Å. Угол $\text{Np1}-\text{O}-\text{Np2}$ в цепочках **23–25** составляет $\sim 126^\circ$ [44].

В структурах тригидрата **23** и тетрагидрата **24** присутствует по одному независимому катиону Ca^{2+} , и состав их кислородного окружения одинаков, в него включены по три молекулы воды и по пять атомов кислорода групп NpO_4 . КП атомов Ca можно описать как двухшпачную тригональную призму (КЧ 8). В структурах **23** и **24** анионные цепочки $[\text{NpO}_4\text{OH}]_n^{2n-}$ и катионы Ca^{2+} образуют электронейтральные слои, различие в строении соединений заключается лишь в том, что в кристалле **24** в межслоевом пространстве находятся молекулы кристаллизационной воды.

Кислородное окружение катиона Ba^{2+} в структуре **25** представляет собой девятивершинник, образованный восьмью атомами кислорода от групп NpO_4 и одной молекулы воды. Катионы Ba^{2+} в кри-

сталле связывают по три цепочки $[\text{NpO}_4\text{OH}]_n^{2n-}$, образуя каркас.

Внешнесферные катионы Ca^{2+} и Ba^{2+} влияют на строение анионных цепочек в структурах. В кристаллах **23** и **24** группы NpO_4 , связанные через OH -группы в одной цепочке, располагаются друг за другом, что соответствует заслоненной конформации. В кристалле **25** группы NpO_4 , расположенные вдоль цепочки, повернуты друг относительно друга на $\sim 45^\circ$, что соответствует заторможенной конформации.

3. СИНТЕЗ СОЕДИНЕНИЙ $\text{An}(\text{VII})$ ИЗ СЛАБОЩЕЛОЧНЫХ И НЕЙТРАЛЬНЫХ РАСТВОРОВ

3.1. Соединения с катионами щелочных элементов

В слабощелочных и нейтральных растворах $\text{Pu}(\text{VII})$ малоустойчив, поэтому большинство соединений семивалентных актинидов, выделенных из таких сред, являются производными $\text{Np}(\text{VII})$. Обычно их состав выражается общей формулой

$M\text{NpO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где M – однозарядный катион. Первым соединением данного типа была соль CsNpO_4 , полученная в виде черного мелкокристаллического осадка озонированием раствора $0.01\text{--}0.02$ моль·л⁻¹ Np(VI) в ~ 1 моль·л⁻¹ CsOH или смешением раствора $0.05\text{--}0.1$ моль·л⁻¹ Np(VII) в 0.5 моль·л⁻¹ LiOH с насыщенным слегка подщелоченным раствором CsNO_3 [46]. Аналогичным путем, заменяя CsNO_3 на нитрат соответствующего катиона, были получены соединения $M\text{NpO}_4$ с $M^+ = \text{K}$ и Rb . Все они оказались практически нерастворимыми в воде, спирте, ацетоне и эфире, но постепенно растворялись в щелочах, причем скорость и полнота растворения возрастали с повышением концентрации ионов OH^- . В сухом виде соединения достаточно устойчивы при хранении и выдерживают без значительного разложения слабое нагревание. Так, в CsNpO_4 после выдерживания в течение 30 мин при 150°C 90% нептуния осталось в семивалентном состоянии.

Было установлено также, что катионы Li^+ и Na^+ не образуют осадки в растворах с концентрацией щелочи ~ 0.3 моль·л⁻¹. Пробный эксперимент по синтезу $\text{NaNpO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ осаждением Np(VII) из растворов буры при $\text{pH} \sim 9$ привела к получению продукта с большим содержанием Np(VI) . Однако более детальное исследование в этом направлении не проводилось [46].

В дальнейшем был опубликован ряд дополнительных исследований по изучению строения и свойств соединений An(VII) с ионами щелочных металлов, выделенных из слабощелочных и нейтральных сред. В частности, путем подкисления хлорной кислотой растворов Np(VII) в LiOH до $\text{pH} 11.8\text{--}11.0$ был получен бурый осадок, содержащий семивалентный нептуний [47]. В воде он легко пептизировался с образованием красно-коричневого раствора. После подкисления до $\text{pH} 9.3$ осаждался черный осадок Np(VII) , который тоже легко пептизировался. Относительно составов этих осадков были высказаны предположения, которые представляются малообоснованными и сомнительными.

Более определенные результаты по синтезу соединений семивалентного нептуния и лития из слабощелочных растворов приведены в работе [48]. Проводилось медленное подкисление растворов Np(VII) в 1 моль·л⁻¹ LiOH парами азотной кислоты в токе озона до $\text{pH} \sim 11.5$ с последующим добавлением к полученной суспензии 0.05 моль·л⁻¹

LiHCO_3 для удержания в растворе Np(VI) . Таким путем были идентифицированы три соли состава $\text{LiNpO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{LiNpO}_4 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{LiNpO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Первая из них получена подкислением раствора с концентрацией Np(VII) 25 г·л⁻¹ до $\text{pH} 11.7\text{--}11.4$, вторая – до $\text{pH} 10.3\text{--}10.9$. Последнее соединение синтезировано быстрым подкислением более разбавленных растворов Np(VII) . Соединения выделялись в плохо закристаллизованной виде, $\text{LiNpO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ оказался рентгеноаморфным, а другие гидраты на порошковых рентгенограммах давали лишь небольшое число диффузных линий. Все соли относительно устойчивы в сухом состоянии при комнатной температуре, их состав существенно не изменяется в течение недели. Уже слабое нагревание вело к обезвоживанию и одновременному разложению соединений, а после прокаливания до 1000°C получалась смесь NpO_2 и Li_3NpO_4 .

Приготовление $\text{LiNpO}_4 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ и аналогичного по составу $\text{NaNpO}_4 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ было успешно проведено электрохимическим окислением Np(VI) в растворах $0.04\text{--}0.06$ моль·л⁻¹ MHCO_3 ($M^+ = \text{Li}$ или Na) на Pt аноде при потенциалах $1.3\text{--}1.6$ В (относительно нормального водородного электрода) [49]. Оба соединения выделялись в виде плотных осадков с небольшой примесью Np(VI) , которую можно удалить двух- и трехкратной промывкой 1 моль·л⁻¹ MHCO_3 . По данным РФА, натриевая соль изоструктурна литиевой. Однако соединения оказались плохо закристаллизованными, и проиндцировать их порошковые рентгенограммы не удалось. Основным продуктом термического разложения $\text{NaNpO}_4 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ при 500°C является $\text{Na}_2\text{Np}_2\text{O}_7$.

Кроме бикарбонатных сред для электрохимического синтеза $\text{LiNpO}_4 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NaNpO}_4 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$, а также солей MNpO_4 с $M^+ = \text{K--Cs}$ можно использовать ацетатные растворы Np(VI) и Np(V) [50]. Перечисленные соединения выделялись с попутным незначительным газовыделением на Pt аноде при потенциалах $1.5\text{--}1.9$ В (относительно нормального водородного электрода) в виде черных осадков из растворов $(5\text{--}10) \times 10^{-3}$ моль·л⁻¹ ацетатов Np(VI) или Np(V) , содержащих добавки соответствующих катионов. В случае использования Np(V) первоначально происходило его окисление до шестивалентного состояния, и образование осадков на аноде начиналось до полного завершения этого процесса. Для анализа полученные продукты механически

Таблица 4. Кристаллографические характеристики соединений $M\text{NpO}_4$ [51, 52]

Соединение	Параметры ячейки				Пространственная группа	$V \text{ \AA}^3; Z$
	$a, \text{ \AA}$	$b, \text{ \AA}$	$c, \text{ \AA}$	$\beta, \text{ град}$		
KNpO_4	5.841	8.012	8.085	90	$Pmcb$	378.4; 4
RbNpO_4	6.121	8.190	8.113	90	$Pmcb$	406.8; 4
CsNpO_4	6.432	8.309	8.252	90.18	$P2_1/c$	441.2; 4

снимали с анода, промывали водой и растворяли в концентрированном LiOH или высушивали в струе воздуха. Сухие образцы использовали для РФА и регистрации ИК спектров. Измерение спектров поглощения промытых и растворенных в щелочи осадков показало, что содержание Np(VII) в них составляло не менее 90% от общего количества нептуния. По результатам РФА, полученные из ацетатных растворов соединения лития и натрия изоструктурны солям $\text{LiNpO}_4 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$, и $\text{NaNpO}_4 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$, выделенным на аноде из карбонатно-бикарбонатных сред [49]. Предполагается, что и в случае K^+ , Rb^+ и Cs^+ образуются соединения общего состава $M\text{NpO}_4$, описанные в работе [46].

Интересные наблюдения были сделаны в ходе изучения влияния ультразвукового (УЗ) поля (44 кГц , $1 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2}$) на озонирование Np(V) в щелочных средах и на выделение твердых соединений Np(VII) [51]. Было обнаружено, что на процесс озонирования Np(V) в $1\text{--}3 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ MOH ($M^+ = \text{Li, Na, K}$) УЗ поле не влияет. Однако в случае $1.5\text{--}3 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ RbOH и CsOH озонирование ведет к образованию осадков, содержащих $M\text{NpO}_4$ ($M^+ = \text{Rb}$ или Cs). Выход Np(VII) в твердых фазах увеличивается с 60 до 98% с ростом концентрации щелочи от 1.5 до 3 $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$. Действие УЗ поля на заранее приготовленные растворы $0.01 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ Np(VII) в $1.5\text{--}3 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ RbOH и CsOH ведет к кристаллизации чистых $M\text{NpO}_4$. Если концентрация щелочи выше $3.5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, образования твердой фазы не наблюдается. В растворах RbOH или CsOH с концентрацией выше 3 $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$ при окислении Np(V) озоном в поле УЗ получаются растворы Np(VII) с концентрацией вплоть до $0.1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$. Из них при высушивании кристаллизуются соли $M_3\text{NpO}_4(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, впервые полученные авторами работы [12].

Все попытки получить пригодные для структурных исследований кристаллы соединений $M\text{NpO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ оказались безуспешными. Однако порошковые рентгенограммы образцов $M\text{NpO}_4$ ($M^+ = \text{K--Cs}$) и данные

по ИК и ЯГР спектрам, рассмотренные ниже, указывали на сходство структур этих соединений [51, 52]. Аналогичный вывод был сделан на основе анализа порошковых рентгенограмм применительно к $\text{LiNpO}_4 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NaNpO}_4 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ [49].

По порошковой рентгенограмме была определена кристаллическая структура KNpO_4 [52], которая оказалась близка к структуре соединения BaUO_4 [53], имеющего ромбическую ячейку с параметрами $a = 5.744 \text{ \AA}$, $b = 8.166 \text{ \AA}$, $c = 8.237 \text{ \AA}$ и пространственную группу $Pbcm$. В табл. 4 приведены результаты индирования порошковых рентгенограмм соединений $M\text{NpO}_4$ ($M = \text{K--Cs}$). При переходе от Rb^+ к более крупному катиону Cs^+ наблюдается слабое моноклинное искажение ромбической решетки.

Из анализа структуры KNpO_4 следует, что соединения $M\text{NpO}_4$ имеют слоистое строение и состоят из кислородных октаэдров Np(VII) , связанных друг с другом общими вершинами экваториального пояса (расстояния Np--O равны 2.002 и 2.020 \AA) (рис. 14). Перпендикулярно располагаются укороченные линейные группы NpO_2 (расстояние Np=O 1.85 \AA),

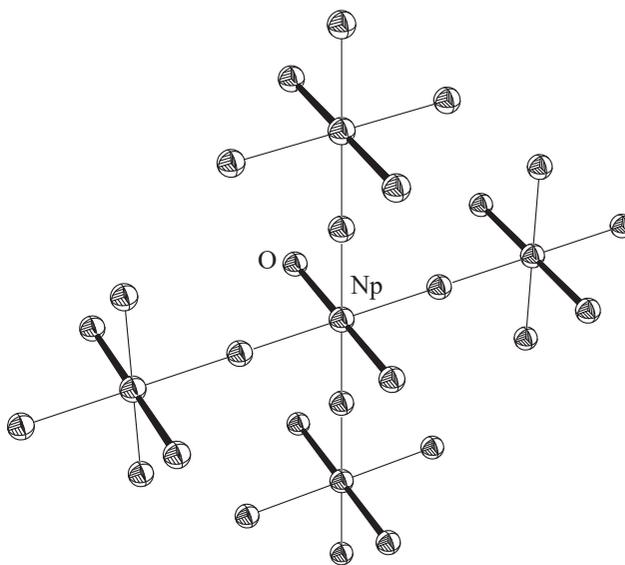


Рис. 14. Фрагмент структуры KNpO_4 [52].

связанные с межслоевыми щелочными катионами. Следовательно, основным элементом полимерной слоистой структуры $M\text{NpO}_4$ выступают линейные катионы NpO_2^{3+} , координирующие по 4 мостиковых атома кислорода от соседних октаэдров. Это заключение подтверждается результатами измерений ИК спектров $M\text{NpO}_4$, рассмотренных ниже.

Из-за неустойчивости Pu(VII) при невысоких значениях $[\text{OH}^-]$ из соединений типа $M\text{PuO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ были получены только безводные соли калия, рубидия и цезия. Первоначально был синтезирован мелкокристаллический продукт синевато-черного цвета из ~ 0.03 моль \cdot л $^{-1}$ Pu(VII) в ~ 1 моль \cdot л $^{-1}$ NaOH с добавкой CsNO_3 до концентрации ~ 0.5 моль \cdot л $^{-1}$ [46]. Он медленно растворялся в 2 моль \cdot л $^{-1}$ LiOH с образованием раствора Pu(VII) . Мольное соотношение $\text{Cs} : \text{Pu}$ в осадке было около 1.2 : 1, по-видимому, вследствие примеси CsNO_3 [54].

Описан также метод приготовления соединений $M\text{PuO}_4$ с $M = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ путем высушивания соответствующих влажных плутонатов в струе озона [55]. Соединения изоструктурны с аналогичными солями Np(VII) . Их можно хранить в течение нескольких дней только в сухой инертной атмосфере. На воздухе при комнатной температуре и нагревании они довольно быстро разлагаются.

3.2. Соединения An(VII) с аммонием и органическими катионами

Электрохимический метод, использованный для приготовления $\text{LiNpO}_4 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NaNpO}_4 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ [49], оказался эффективным также для получения соединения $\text{NH}_4\text{NpO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [56]. Оно было выделено в виде плотного осадка на Pt аноде из растворов Np(VI) с концентрацией свободного карбоната аммония 0.05–0.1 моль \cdot л $^{-1}$, оптимальные значения потенциала анода 1.6–1.7 В. Осадок на аноде промывали раствором 0.05 моль \cdot л $^{-1}$ карбоната и сушили в эксикаторе над KOH . Состав соединения, по данным химического анализа, выражается формулой $\text{NH}_4\text{NpO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Порошковая рентгенограмма продукта сходна с таковой для $M\text{NpO}_4 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Li}$ или Na).

Синтез $\text{NH}_4\text{NpO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, а также подобных соединений с заменой NH_4^+ на CN_3H_6^+ и R_4N^+ с $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$ и C_4H_9 был успешно осуществлен в работе [50] анодным окислением Np(VI) или Np(V) в ацетатных растворах в присутствии соответствующих

катионов. Указанные соединения выделялись в виде черных слоев на Pt аноде при потенциалах 1.5–1.9 В и концентрации ацетат-ионов 0.05–0.9 моль \cdot л $^{-1}$. Аммониевая соль оказалась изоструктурной $\text{NH}_4\text{NpO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, полученному в работе [56]. Состав анодных осадков, которые были получены их растворов с добавками органических соединений, подробно не изучался, однако присутствие в них однозарядных органических катионов подтверждено измерением ИК спектров высушенных образцов, измеренных в матрице плавленого NaCl .

Электрохимический метод синтеза соединений типа $M\text{NpO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ неудобен и сложен в случае получения больших количеств нужных продуктов. Для приготовления $\text{NH}_4\text{NpO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и, видимо, других подобных соединений более простым и эффективным оказался способ, основанный на нейтрализации растворов Np(VII) в LiOH избытком NH_4NO_3 или нитратами соответствующих слабых оснований. При этом Np(VII) осаждается практически мгновенно и количественно в виде черных аморфных осадков. В случае $\text{NH}_4\text{NpO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ свежеполученный осадок, выделенный из охлажденного до $\sim 0^\circ\text{C}$ раствора, не содержит примеси Np(VI) . Однако после отделения от маточного раствора, промывки охлажденной водой и сушки в струе воздуха конечный продукт содержит 2–4% Np(VI) . В сухом виде $\text{NH}_4\text{NpO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ относительно устойчив. Так, в образце соединения после хранения в закрытом бюксе при комнатной температуре в течение 8 месяцев еще осталось около 15% нептуния в семивалентном состоянии.

3.3. Соединения с другими катионами

К рассмотренным выше солям типа $M\text{NpO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ следует отнести также смешанно-валентное соединение состава $\text{NpO}_2(\text{OH})\text{NpO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, полученное окислением свежеприготовленного гидроксида Np(V) озоном при комнатной температуре [57]. При температуре $\sim 105^\circ\text{C}$ оно теряет воду и переходит в рентгеноаморфный $\text{NpO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. В ИК спектре соединения имеются две полосы, типичные для соединений $M\text{NpO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, и полоса антисимметричных колебаний нептунильной группы NpO_2^{2+} . Измерения спектров ЯГР подтвердило присутствие в соединении Np(VII) и отсутствие Np(V) .

Описанный в работе [50] электросинтез соединений Np(VII) анодным окислением Np(VI) или

Np(V) в ацетатных средах испытан в присутствии солей не только однозарядных катионов, но и щелочноземельных элементов, кадмия, меди, цинка, уранила, неодима, а также в растворах без посторонних добавок. В случае ацетатов двухзарядных катионов, за исключением уранила, на аноде выделялись рентгеноаморфные плотные осадки. Их выход был мал, что затрудняло определение их точного состава, но наличие в них щелочноземельных элементов, кадмия, цинка или меди было подтверждено качественно. Электрохимическое окисление Np(VI) или Np(V) в чистых ацетатных растворах и при наличии уранила и неодима протекает иначе, чем в случае выделения указанных выше соединений. Это проявляется в том, что скорость образования твердой фазы при прочих равных условиях значительно снижается и черный рыхлый осадок образуется как на электроде, так и на стенках анодного пространства. Конечный рентгеноаморфный продукт не содержит уранила или неодима. Высказано предположение, что анодное окисление Np(VI) или Np(V) в чистых растворах в присутствии ацетатов уранила или неодима ведет к образованию соединения $\text{NpO}_3\text{OH}\cdot n\text{H}_2\text{O}$. Это предположение нуждается в дополнительном подтверждении. Не исключено, что электрохимическое окисление ацетатов Np(VI) или Np(V) в отсутствие других катионов приводит к образованию продукта, подобного или идентичного рассмотренному выше соединению $\text{NpO}_2(\text{OH})\cdot n\text{H}_2\text{O}$, полученному длительным озонированием влажного осадка NpO_2OH [57].

Вместо электрохимического метода для выделения соединений Np(VII) с Mg и щелочноземельными элементами из растворов, близких к нейтральным, более удобным и эффективным оказалось смешение избытка $0.5 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ борной кислоты, содержащей добавки соответствующих двухзарядных катионов, со щелочным раствором Np(VII) [42]. По другому варианту те же соединения (кроме магниевой соли) можно получить обработкой свежеприготовленных осадков $\text{M}_3(\text{NpO}_5)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}^{2+} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) избытком раствора борной кислоты [42].

Для синтеза соединений по первому способу отбирали пробы $0.5 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ H_3BO_3 , добавляли расчетное количество $\text{M}(\text{NO}_3)_2$ ($\text{M}^{2+} = \text{Mg}, \text{Ba}$) и после охлаждения в стакане со льдом быстро при перемешивании приливали отмеренный объем раствора $0.1\text{--}0.2 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ Np(VII) в $0.8\text{--}1.7 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ LiOH.

Дозировку реагентов выбирали так, чтобы молярное отношение $\text{H}_3\text{BO}_3 : \text{LiOH}$ превышало $2 : 1$, а $\text{M}^{2+} : \text{Np}$ было на уровне $1 - 2$. Выпавшие черные осадки коагулировали $3\text{--}5$ мин, отделяли от маточных растворов центрифугированием, промывали охлажденной водой и использовали непосредственно для анализов или высушивали в струе кислорода в течение $2\text{--}3$ ч. Сухие соединения хранили в темном месте при комнатной температуре.

В случае приготовления соединений по второму варианту отбирали пробы раствора Np(VII) и осаждали $\text{M}_3(\text{NpO}_5)_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}^{2+} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$), как описано выше. Осадки промывали водой и быстро добавляли при интенсивном перемешивании $5\text{--}10$ -кратный избыток раствора $0.5 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ борной кислоты, предварительно охлажденного в стакане со льдом. С полученными продуктами поступали так же, как и при синтезах по первому методу. В случае магниевой соли подобный синтез невозможен, поскольку из щелочных растворов Np(VII) вместо $\text{Mg}_3(\text{NpO}_5)_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ осаждается гидроксид магния.

По результатам анализов на Np(VII), Np(VI) и M^{2+} , независимо от способа получения, все соединения имеют однотипный состав, выражаемый общей формулой $\text{M}(\text{NpO}_4)_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}^{2+} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$). Однако они содержат примесь Np(VI) на уровне $10\text{--}20\%$ в свежеполученных влажных образцах и $30\text{--}40\%$ в сухих продуктах. Степень восстановления Np(VII) в процессе синтеза $\text{M}(\text{NpO}_4)_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ мало зависит от природы катиона. Соединения в сухом состоянии сравнительно устойчивы во времени при комнатной температуре. Так, через 20 сут хранения в закрытых бюксах в темноте содержание Np(VI) в образцах кальциевой, стронциевой и бариевой солей возросло на $\sim 15\%$, $\sim 12\%$ и $\sim 17\%$ соответственно. Подобная картина наблюдалась также в случае $\text{Mg}(\text{NpO}_4)_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$.

4. СИНТЕЗ СОЕДИНЕНИЙ An(VII) МЕТОДАМИ ТВЕРДОФАЗНЫХ РЕАКЦИЙ

Первым соединением An(VII), полученным химическими методами, была соль Li_5NpO_6 . Ее готовили спеканием в атмосфере очищенного кислорода расквартованной и спрессованной смеси Li_2O с NpO_2 в мольном отношении $(2.75\text{--}3) : 1$ при 400°C в течение 16 ч [3]. Сходным методом было получено анало-

Таблица 5. Условия твердофазных реакций NpO_2 и $\text{NpO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ с пероксидами лития, натрия и бария [59]

Реакция	T , °C	Время, ч
$2.5 \text{Li}_2\text{O}_2 + \text{NpO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Li}_5\text{NpO}_6$	400	16
$2.5 \text{Na}_2\text{O}_2 + \text{NpO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_5\text{NpO}_6$	500, 600	24
$2 \text{BaO}_2 + 0.5 \text{Li}_2\text{O}_2 + \text{NpO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ba}_2\text{LiNpO}_6$	420	16
$2 \text{BaO}_2 + 0.5 \text{Na}_2\text{O}_2 + \text{NpO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ba}_2\text{NaNpO}_6$	450	30
$2 \text{BaO}_2 + 0.5 \text{Na}_2\text{O}_2 + \text{NpO}_2 \rightarrow \text{Ba}_2\text{NaNpO}_6$	450	15
$3 \text{BaO}_2 + 2 \text{NpO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ba}_3(\text{NpO}_5)_2$	450	20

гичное соединение $\text{Pu(VII)} - \text{Li}_5\text{PuO}_6$ [58]. Отличие состояло лишь в том, что смесь Li_2O с PuO_2 в мольном отношении 3 : 1 нагревали в токе кислорода до 430°C и выдерживали в течение 2 ч. Позже для синтеза Li_5NpO_6 было применено нагревание в токе O_2 растертой смеси стехиометрических количеств Li_2O_2 и $\text{NpO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ при 400°C в течение 16 ч [59]. Аналогичным способом после замены Li_2O_2 на Na_2O_2 , повышения температуры до 500–600°C и увеличения времени нагревания до 24 ч было получено соединение Na_5NpO_6 , но с примесью Np(VI) . Это соединение было, по-видимому, получено ранее [60] нагреванием смеси NpO_2 с Na_2O_2 при 500°C, но принято как соль Np(VI) состава Na_6NpO_6 . Позже [61] было установлено, что в условиях, указанных в работе [60], образуется соединение Np(VII) .

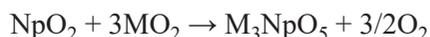
Новый метод синтеза Na_5NpO_6 без примесных фаз описан в работе [62]. Он заключается в нагревании до 1100 К в токе кислорода растертой стехиометрической смеси NpO_2 и Na_2CO_3 в течение 60–70 ч с включением промежуточных повторных растираний реагентов. Аналогичным образом было получено в чистом виде соединение Pu(VII) состава Na_5PuO_6 [63].

Как показало сравнение порошковых рентгенограмм, литиевые соли An(VII) изоструктурны с соответствующими солями семивалентных технеция и рения [3, 59]. Порошковые рентгенограммы солей Li_5AnO_6 были проиндцированы в тригональной ячейке (пространственная группа $R-3$) с параметрами: $a = 5.21$, $c = 14.61 \text{ \AA}$ для Li_5NpO_6 [3] и $a = 5.19$, $c = 14.48 \text{ \AA}$ для Li_5PuO_6 [58]. Однако позже [64] для порошковой дифрактограммы Li_5ReO_6 была найдена моноклинная ячейка с пространственной группой $C2/m$ и было показано, что дифрактограмма образца Li_5NpO_6 лучше индцируется в моноклинной ячейке.

На основе порошковой дифрактограммы образца Na_5NpO_6 была расшифрована структура этой соли. Уточнение с использованием моноклинной ячейки Li_5ReO_6 с пространственной группой $C2/m$ как стартовой модели привело к параметрам ячейки $a = 5.829(3) \text{ \AA}$, $b = 9.996(3) \text{ \AA}$, $c = 5.757(3) \text{ \AA}$, $\beta = 110.73(1)^\circ$ [62].

Анализ строения Na_5NpO_6 показал, что главным элементом структуры, несомненно, являются изолированные анионы NpO_6^{5-} (рис. 15), симметрия которых несколько отличается от октаэдрической, что было подтверждено методом ЯГР (см. ниже). В экваториальной плоскости КП Np(VII) образца Na_5NpO_6 межатомные расстояния $\text{Np}-\text{O}$ равны 2.07 Å, длина же аксиальных связей составляет 2.08 Å, причем линия аксиальных связей наклонена к экваториальной плоскости под углом ~86°. Соответствующие величины в случае Na_5PuO_6 составляют 2.03 Å, 2.09 Å и 87° [63].

Ряд новых соединений Np(VII) типа M_3NpO_5 получен спеканием диоксида нептуния с перекисями щелочных элементов. Так, по реакции



получены соединения с $\text{M} = \text{K}, \text{Rb}$ и Cs [65–67]. Реакции начинаются около 300°C. Соединение K_3NpO_5 приготовлено в чистом виде нагреванием стехиометрической смеси оксидов 24 ч при 355°C. Рубидиевую и цезиевую соли получали при 320°C за 20 и 24 ч соответственно. Судя по порошковым рентгенограммам, все синтезированные соединения изоструктурны. Нагревание до 600°C ведет к полному их разложению с образованием M_2NpO_4 . Соединения M_3ReO_5 при нагреве ведут себя иначе.

Диоксид плутония также реагирует с MO_2 ($\text{M}^+ = \text{Rb}, \text{Cs}$), давая соединения Pu(VII) типа M_3PuO_5 , изоструктурные соответствующим соединениям нептуния. При отношении $\text{PuO}_2 : \text{MO}_2$ 1 : 3 спекание

в течение 6 ч при температуре около 250°C ведет к полному завершению процесса. Однако соединения M_3PuO_5 менее термически устойчивы. Они разлагаются с образованием M_2PuO_4 уже при 320°C [67].

Сухими методами с использованием пероксидов лития, натрия и бария получены и другие соединения Np(VII) [59]. Состав и условия их образования приведены в табл. 5. Реакции проводили в Pt тиглях в атмосфере кислорода. Было обнаружено, что для получения Ba_2LiNpO_6 диоксид NpO_2 непригоден. Оказались неудачными также попытки получения Ba_2KNpO_6 или K_3NpO_6 .

5. СВЕДЕНИЯ О ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ СОЕДИНЕНИЙ An(VII)

5.1. Электронные спектры поглощения

Сведения об электронных спектрах соединений An(VII) в твердом состоянии ограничены только работой [68], в которой измерены оптический спектр Li_5PuO_6 в матрице тефлона в интервале $\lambda = 400\text{--}1800$ нм при температуре 4.2 К. Спектр оказался плохого качества. В нем обнаружено несколько линий и сделано их отнесение к определенным переходам в предположении октаэдрического кислородного окружения атома плутония.

Следует особо отметить, что цвет всех солей анионов $[NpO_4(OH)_2]^{3-}$ и $[PuO_4(OH)_2]^{3-}$ в тонком слое совпадает с окраской щелочных растворов Np(VII) и Pu(VII) соответственно. Поэтому имеются все основания полагать, что оптические спектры указанных солей в подходящих матрицах будут мало отличаться от спектров их щелочных растворов. Для опытов по измерению оптических спектров твердых соединений An(VII) наиболее перспективными представляются соли $Ba_3(NpO_4(OH)_2)_2 \cdot 6H_2O$, $Co(NH_3)_6NpO_4(OH)_2 \cdot 2H_2O$, $K_3NpO_4(OH)_2 \cdot H_2O$ и $KNpO_4$, которые легко получают в достаточно чистом виде и весьма устойчивы в сухом состоянии. По порошковым рентгенограммам были определены параметры ячеек для соединений Ba_2LiNpO_6 и Ba_2NaNpO_6 . Они имеют ГЦК решетку с параметрами $a = 8.34$ и 8.59 Å и проявляют структурную аналогию с соответствующими соединениями технеция и рения [59].

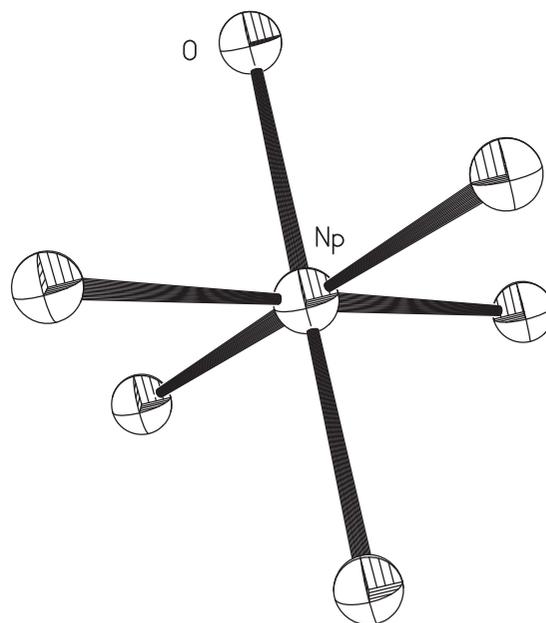


Рис. 15. Изолированные анионы NpO_6^{5-} в структуре Na_5NpO_6 [63].

5.2. ИК спектры

ИК спектры соединений An(VII) разного типа изучали в ряде работ с использованием только солей Np(VII), поскольку Pu(VII) в процессе приготовления образцов для съемки спектров претерпевает восстановление. В части этих работ [11–13, 33, 47, 69] приведены результаты измерений ИК спектров солей с анионами $[NpO_4(OH)_2]^{3-}$, выделенных из крепких щелочей, в работах [46, 48, 50, 51] представлены данные по спектрам солей типа $MNpO_4 \cdot nH_2O$, выделенных из слабощелочных и нейтральных растворов.

В ИК спектре соединения предположительно состава $Li_3NpO_2(OH)_6$ обнаружены широкая составная полоса с основным максимумом при 723 см^{-1} , очень интенсивная узкая полоса с максимумом около 862 см^{-1} и три серии полос в интервалах $1080\text{--}1150$, $1445\text{--}1630$ и $2500\text{--}3600\text{ см}^{-1}$ [11]. Как отмечалось выше, с учетом результатов более поздних исследований химии An(VII) состав синтезированной литиевой соли, по-видимому, следует выразить формулой $Li_3NpO_4(OH)_2 \cdot nH_2O$. В таком случае широкую полосу с максимумом при 723 см^{-1} можно отнести к колебаниям связей Np–O группы NpO_4 в анионе $[NpO_4(OH)_2]^{3-}$, а узкую полосу около 862 см^{-1} – к ν_{as} группы NpO_2^{2+} , образующейся вследствие частичного восстановления Np(VII) до

Np(VI) в процессе подготовки образца для измерения ИК спектра.

Наиболее интересной особенностью ИК спектров солей $\text{Na}_3\text{NpO}_4(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ с $n = 0, 2, 4$ [12, 13] является наличие в них широких составных полос в области $600\text{--}800\text{ см}^{-1}$, которые следует отнести к колебаниям связей Np–O в группе NpO_4 . Положение основного максимума полос в спектрах разных образцов соединений находится в интервалах $700\text{--}710$ или $620\text{--}630\text{ см}^{-1}$, что можно объяснить различным числом молекул воды в их составе.

По предварительным данным [33], в ИК спектре $\text{Ba}_3(\text{NpO}_5)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ имеются полосы с максимумами около $725, 865$ и 1070 см^{-1} . В другой работе [47] обнаружены полосы с максимумами при $700, 862\text{--}905, 1100, 1445\text{--}1582, 1660\text{--}1690$ и $2500\text{--}3370\text{ см}^{-1}$. Более детальные измерения показали [69], что в ИК спектре $\text{Ba}_3(\text{NpO}_5)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, а также $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{NpO}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{NpO}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ наиболее характерными являются широкие интенсивные полосы в интервале $600\text{--}850\text{ см}^{-1}$ с максимумом около $732, 670$ и 695 см^{-1} соответственно. Они отнесены к валентным колебаниям связей Np–O. Из характера полосы сделан вывод об отсутствии в структурах указанных солей катионов NpO_2^{3+} и наличии цепных связей --O--Np--O--Np-- , в которых кратность в цепях, по-видимому, выше единицы с октаэдрическим окружением центрального атома. Тем самым было поставлено под сомнение первоначальное предположение [33] о том, что ионной формой существования An(VII) в щелочных растворах служат анионы AnO_5^{3-} . Это сомнение оказалось правильным, что было позже подтверждено синтезом и изучением структуры многих соединений An(VII). Вместе с тем вывод о наличии в структуре изученных соединений цепных связей представляется некорректным. Дело в том, что широкая сложная интенсивная полоса в интервале $600\text{--}850\text{ см}^{-1}$ в ИК спектре $\text{Ba}_3(\text{NpO}_5)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ весьма сходна с полосой в спектре $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{NpO}_4(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Кроме того, по данным ЯГР (см. ниже), и в бариевой соли Np(VII) присутствует в виде аниона $[\text{NpO}_4(\text{OH})_2]^{3-}$. Поэтому широкие полосы в интервале $600\text{--}850\text{ см}^{-1}$ в ИК спектрах $\text{Ba}_3(\text{NpO}_5)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{NpO}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{NpO}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ следует отнести к валентным колебаниям связей Np–O в анионах $[\text{NpO}_4(\text{OH})_2]^{3-}$.

Необходимо особо отметить, что положение максимумов широких полос в ИК спектрах солей анионов $[\text{NpO}_4(\text{OH})_2]^{3-}$ с Na^+ [12, 13] или Ba^{2+} , $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ и $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{3+}$ [69] не одинаково и колеблется в пределах $620\text{--}737\text{ см}^{-1}$. Это, несомненно, обусловлено изменениями характера водородных связей в соединениях и влиянием природы внешнесферных катионов на их взаимодействие с анионами $[\text{NpO}_4(\text{OH})_2]^{3-}$.

В низкочастотной области ИК спектров $\text{LiNpO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [48] имеются интенсивные широкие и узкие полосы в области $500\text{--}600$ и $800\text{--}900\text{ см}^{-1}$ соответственно. Узкие полосы имеют вид, характерный для ИК спектров соединений Np(V) и Np(VI), и поэтому они были отнесены к антисимметричным колебаниям «ильной» группы NpO_2^{3+} , которая по данным работы [52], является главным элементом структуры солей типа $\text{MNpO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Поглощение же в интервале $500\text{--}600\text{ см}^{-1}$ обусловлено колебаниями связей --O--Np--O-- , образующие сетчатые слои в кристаллических решетках указанных солей. В ИК спектрах $\text{LiNpO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ присутствуют также полосы деформационных (1616 см^{-1}) и валентных ($3400\text{--}3600\text{ см}^{-1}$) колебаний молекул воды.

По данным работ [46, 70], в ИК спектрах соединений MNpO_4 ($M = \text{K} - \text{Cs}$), как и в случае литиевых солей, имеются две интенсивные полосы, обусловленные колебаниями «ильных» связей Np=O. Одна из них, достаточно широкая, расположена в интервале $500\text{--}730\text{ см}^{-1}$, и ее максимум смещается с 600 до 650 см^{-1} при переходе от KNpO_4 к CsNpO_4 . Другая полоса значительно уже и проявляется в области $750\text{--}840\text{ см}^{-1}$. Как и следовало ожидать, в ИК спектрах высушенных MNpO_4 отсутствуют полосы деформационных колебаний молекул воды и валентных колебаний гидроксила.

В работе [57] представлен фрагмент ИК спектра смешано-валентного соединения Np(VI, VII) $\text{NpO}_2(\text{OH})\text{NpO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Он содержит две полосы в интервалах $600\text{--}700$ и $850\text{--}1000\text{ см}^{-1}$, причем последняя расщеплена на две компоненты. Такая картина объяснена наложением колебаний Np–O в анионе $[\text{NpO}_4(\text{OH})_2]^{3-}$ и ν_{as} непутильной группы NpO_2^{2+} .

ИК спектры соединений $M(\text{NpO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($M^{2+} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) [42] сходны друг с другом и со спектрами $\text{MNpO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где M^+ – щелочной элемент

[46, 51]. В обоих случаях в спектрах присутствуют интенсивные узкие полосы в области 900–750 и широкие в интервале 700–500 см⁻¹. Природа катионов M²⁺ заметно влияет на положение узких и широких полос в ИК спектрах M(NpO₄)₂·nH₂O. По ряду Mg, Ca, Sr максимумы узких полос закономерно смещаются в низкочастотную область, а в случае широких полос наблюдается менее регулярная картина. Как отмечено выше, подобное явление имеет место и в ИК спектрах соединений MNpO₄ с M⁺ = Li, K, Cs. Оно может быть объяснено тем, что с уменьшением радиуса катионов M²⁺ или M⁺ усиливается их взаимодействие с мостиковыми атомами кислорода и в результате упрочняются связи в линейных группах NpO₂³⁺.

5.3. Магнитные свойства

Поскольку Np(VII) не содержит свободных 5f-электронов, то его соединения должны быть диамагнитными или проявлять слабый температурно-независимый парамагнетизм за счет поляризационного магнетизма, обусловленного химическими связями. Первые измерения мольной магнитной восприимчивости (χ_m) соединения Ba₃(NpO₅)₂·nH₂O в интервале 15–80°C подтвердили указанные теоретические соображения [71]. Определено, что значение χ_m равно $(250 \pm 90) \times 10^{-6}$ (СГС) и не зависит от температуры. Практически такая же величина χ_m получена для раствора Np(VII) в 3 моль·л⁻¹ NaOH.

В работе [72] в интервале 80–300 К измерена магнитная восприимчивость χ_m соединений CsNpO₄, KNpO₄, NaNpO₄·H₂O и LiNpO₄·2H₂O с небольшими примесями Np(VI). Установлено, что χ_m можно выразить уравнением

$$\chi_m = n \chi_m' + (1 - n) \chi_m'', \chi_m'' = c / (T + \Theta),$$

где χ_m , χ_m' , χ_m'' – магнитная восприимчивость образца и соединений Np(VII) и Np(VI), n – мольная доля основного соединения в образце, c и Θ – константы Кюри и Вейса. Для всех соединений χ_m' не зависит от температуры и ее можно принять равной $\sim 200 \times 10^{-6}$ (СГС). По зависимости χ_m'' от температуры найдены значения c , равные 0.021, 0.212 и 0.174 (см³·град)·моль⁻¹, и Θ , равные 102, 192 и 88 К для Np(VI) в цезиевой, натриевой и литиевой солях соответственно. Методом измерения магнитной восприимчивости предложено определять примесь нептуния(VI) в соединениях Np(VII). Показано,

что при хранении в течение 2 месяцев накопления Np(VI) в цезиевой соли не происходит, а в натриевой и литиевой солях в закрытой ампуле оно равно 2 и 3% соответственно.

В работе [68] измерена магнитная восприимчивость Li₅PuO₆ в интервале температур 4.2 – 293 К. Найдено, что χ_m линейно уменьшается в зависимости от 1/T с 3698×10^{-6} до 389×10^{-6} (СГС) при возрастании температуры в интервале 4.2–293 К. Характер этой зависимости свидетельствует о вкладе в величину χ_m температурно-независимого парамагнетизма, равного 207×10^{-6} (СГС).

5.4. Термическое поведение соединений An(VII)

Сведения о термическом поведении соединений Np(VII) и Pu(VII) очень ограничены. Относительно подробно описано отношение к нагреванию лишь соединений Co(NH₃)₆NpO₄(OH)₂·2H₂O [2, 4] и CsNpO₄ [46, 72]. Состав первого соединения до 100°C существенно не изменяется. В интервале 100–140°C наблюдается эндотермическое отщепление воды и образование безводной соли, которая выше 300°C интенсивно разлагается с выделением аммиака и восстановлением Np(VII). Конечным продуктом нагревания соединения на воздухе до >400°C является смесь NpO₂ и Co₃O₄.

При хранении на воздухе CsNpO₄ устойчив, по крайней мере, в течение 2 месяцев [72]. Нагревание соединения до 150°C приводит к началу его медленного разложения. Этот процесс резко ускоряется выше 300°C [46].

Некоторые выводы о термической устойчивости ряда соединений An(VII) можно сделать исходя из условий их приготовления. Основываясь на этом, можно утверждать, что, по крайней мере, M₃AnO₄(OH)₂·H₂O (M⁺ = Rb и Cs) устойчивы при нагревании до 70–75°C [27], K₃NpO₄(OH)₂ – до 105°C [28], M₃PuO₅ (M⁺ = Rb, Cs) – до 250°C [67], M₃NpO₅ (M⁺ = K, Rb, Cs) – до 320°C [66, 67], Ba₂MNpO₆ (M⁺ = Na, Li) – до 450°C [59], Li₅AnO₆ – до 400°C [58, 59] и Na₅AnO₆ – до 800°C [62, 63]. Для более детального описания термического поведения большинства соединений An(VII) нужны дополнительные исследования.

5.5. Эффект Мессбауэра на соединениях Np(VII)

Первые результаты измерения спектров ЯГР на соединениях Np(VII) были приведены в работе

Таблица 6. Параметры спектров ЯГР соединений Np(VII)

Соединение	T, K	$\delta, \text{мм} \cdot \text{с}^{-1}$	$1/4e^2qQ, \text{мм} \cdot \text{с}^{-1}$	η	Ссылки
Li_5NpO_6	4.2	-68.7	8.2	0.33	[41]
Li_5NpO_6	4.2	-71.2	8.8	0.3	[79]
Li_5NpO_6	78	-69	9	0.4	[75]
Na_5NpO_6	4.2	-74.8 ^б	25.9	0.43	[62]
Na_5NpO_6	4.2	-75.7 ^б	24	1	[83]
$\text{Ba}_2\text{NaNpO}_6$	4.2	-78.8 ^б	0	0	[76, 83]
$\text{Li}_3\text{NpO}_4(\text{OH})_2$	77	-68	10	>0.1	[78]
$\text{Li}_3\text{NpO}_4(\text{OH})_2$ в 5 моль·л ⁻¹ LiOH ^а	4.2	-61.2	24.0	0.38	[80]
$\text{Na}_3\text{NpO}_4(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	78	-61.5	26	0.40	[74]
$\text{Na}_3\text{NpO}_4(\text{OH})_2$ в 10 моль·л ⁻¹ NaOH ^а	4.2	-61.4	25.1	0.32	[80]
$\text{Na}_3\text{NpO}_4(\text{OH})_2$ в 18 моль·л ⁻¹ NaOH ^а	4.2	-61.2	26.3	0.35	[80]
Rb_3NpO_5	4.2	-67.0	22.5	0.13	[79]
Cs_3NpO_5	4.2	-66.0	20.4	0.15	[79]
$\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{NpO}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, А	4.2	-62.8	31	0.83	[73]
$\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{NpO}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, В	4.2	-62.8	21	0.69	[73]
$\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{NpO}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, А	4.2	-63	24	0.40	[34]
$\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{NpO}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, В	4.2	-63	29	0.60	[34]
$\text{Co}(\text{en})_3\text{NpO}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	4.2	-61.1	24.5	0.23	[41]
$\text{Ba}_3(\text{NpO}_5)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	4.2	-60.2	23.1	0.40	[41]
$\text{Ca}_3(\text{NpO}_5)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	4.2	-60.7	18.1	0.38	[41]
$\text{LiNpO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	4.2	-60	37.6	0	[48]
$\text{LiNpO}_4 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$	4.2	-62	31	0	[48]
KNpO_4	78	-59	36	~0	[75]
RbNO_4	4.2	-60.2	37.5	0.14	[79]
CsNpO_4	78	-58	33	0.20	[75]
CsNpO_4	4.2	-58.7	33.5	0.20	[70]
CsNpO_4	1.7	-60.4	34.3	0.14	[79]
CsNpO_4	4.2	-60.7	34.5	0.15	[79]
CsNpO_4	80	-60.3	33.8	0.14	[79]

^а В замороженном растворе.

^б Изомерный сдвиг относительно NpAl_2 . Согласно данным работ [41, 62], приведенным для соли Li_5NpO_6 , разница между изомерным сдвигом для поглотителя NpO_2 и NpAl_2 составляет ~6 $\text{мм} \cdot \text{с}^{-1}$.

[73]. Объектами исследования стали: соединение $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{NpO}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, остаток после высушивания раствора Np(VII) в NaOH и продукт озонирования взвеси нептуната бария в щелочи, который содержал смесь Np(VII) (~30%) и Np(VI). Было установлено также, что изомерный сдвиг, относящийся к Np(VII), в спектрах всех образцов имеет более отрицательные значения по сравнению с любым соединением Np(VI), включая NpF_6 [74]. Это послужило в то время одним из подтверждений существования семивалентного состояния у нептуния. Позже были измерены и изучены спектры ЯГР многих соединений Np(VII) [34, 41, 48, 62, 64, 70, 73–83]. Результаты этих работ обобщены в докторской диссертации М. С. Григорьева [6] и ряде других публикаций [62,

74, 77, 81, 84]. Поэтому в настоящем обзоре приведен лишь краткий анализ исследований соединений Np(VII) методами ЯГР с учетом закономерностей, изложенных в отмеченных выше работах.

В табл. 6 перечислены соединения Np(VII), исследованные методом ЯГР, и приведены основные параметры их спектров: изомерный сдвиг относительно NpO_2 (δ), константа квадрупольного взаимодействия ($1/4e^2qQ$) и параметр асимметрии градиента электрического поля (ГЭП) (η).

Из представленных данных видно, что максимально отрицательный изомерный сдвиг наблюдается в спектре ЯГР $\text{Ba}_2\text{NaNpO}_6$. Близкое значение δ наблюдается и в спектре Li_5NpO_6 . Однако и в том, и в другом случае изомерный сдвиг по абсолютной

величине значительно отличается от расчетного значения для Np^{7+} ($-92 \text{ мм} \cdot \text{с}^{-1}$ [73]), что обусловлено ковалентностью связей $\text{Np}-\text{O}$ в указанных соединениях. Наличие квадрупольного расщепления и ненулевое значение параметра асимметрии в спектре ЯГР Li_5NpO_6 и Na_3NpO_6 свидетельствуют о том, что анион NpO_6^{5-} не является идеальным октаэдром [41, 62, 84]. Он слегка вытянут по оси z и имеет ромбическое искажение в плоскости xy . Кроме того, не исключено, что атом Np находится не в центре симметрии аниона.

При переходе к производным анионов $[\text{NpO}_4(\text{OH})_2]^{3-}$, NpO_3^{3-} и NpO_4^- изомерный сдвиг по абсолютной величине уменьшается, что, несомненно, связано с ростом ковалентности связей $\text{Np}-\text{O}$ в указанной последовательности. Диапазон изменения δ в спектрах ЯГР перечисленных соединений Np(VII) находится в пределах от -72.8 до $-58 \text{ мм} \cdot \text{с}^{-1}$ (относительно NpO_2). Он лишь в очень незначительной части перекрывается с диапазоном δ в спектрах соединений Np(VI) , верхнюю границу которого составляет δ для NpF_6 , равный $-60.7 \text{ мм} \cdot \text{с}^{-1}$ [74, 84].

По величине изомерного сдвига соединения Np(VII) можно разбить на три группы. К первой из них следует отнести соли с анионами NpO_6^{5-} со средним значением δ в спектрах ЯГР порядка $-70 \text{ мм} \cdot \text{с}^{-1}$. Вторая группа включает производные анионов NpO_3^{3-} и $[\text{NpO}_4(\text{OH})_2]^{3-}$ (кроме $\text{Li}_3\text{NpO}_4(\text{OH})_2$ [78]) и характеризуется средней величиной $\delta = -62.6 \text{ мм} \cdot \text{с}^{-1}$. К третьей группе отнесены соединения $\text{MNpO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ с $\text{M} = \text{Li}-\text{Cs}$ со средним $\delta = -60 \text{ мм} \cdot \text{с}^{-1}$. Соединение $\text{Li}_3\text{NpO}_4(\text{OH})_2$ с аномально высокой абсолютной величиной δ , которая в пределах погрешности измерений совпадает с δ для Li_5NpO_6 [41], было получено высушиванием раствора Np(VII) в водном LiOH [78]. Видимо, при выбранном режиме сушки произошло превращение аниона $[\text{NpO}_4(\text{OH})_2]^{3-}$ в NpO_6^{5-} . Это предположение подтверждается тем, что в спектрах ЯГР замороженных растворов Np(VII) в водном LiOH и NaOH [80] величины δ практически совпадают с изомерным сдвигом ($-61.5 \text{ мм} \cdot \text{с}^{-1}$) в спектре кристаллического $\text{Na}_3\text{NpO}_4(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [75].

Наличие квадрупольного расщепления в спектрах ЯГР соединений Np(VII) дополнительно подтверждает значительную ковалентность связей в КП Np данных солей. По ряду указанных выше трех групп соединений (производных анионов NpO_6^{5-} ,

$\text{NpO}_3^{3-} + [\text{NpO}_4(\text{OH})_2]^{3-}$ и NpO_4^-) константы квадрупольного взаимодействия, а следовательно, и ковалентность связей $\text{Np}-\text{O}$, существенно возрастают. Средние значения $1/4e^2qQ$ для этих групп соединений составляют ~ 8 , ~ 24 и $\sim 35 \text{ мм} \cdot \text{с}^{-1}$ соответственно. Если сопоставить эти величины с приведенными выше средними значениями δ , то становится очевидной ранее отмеченная в работах [6, 76, 79] корреляция между изомерным сдвигом и квадрупольным расщеплением в спектрах ЯГР соединений Np(VII) . Следовательно, по результатам измерения δ и $1/4e^2qQ$ в спектре ЯГР соединения Np(VII) , структура которых не определена рентгенодифракционными методами, можно достаточно уверенно судить о его строении. Так, данные по δ и $1/4e^2qQ$ в спектрах $\text{Ba}_3(\text{NpO}_5)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ca}_3(\text{NpO}_5)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [41] однозначно указывают, что в составе этих солей Np(VII) присутствует не как тригонально-бипирамидальные анионы NpO_3^{3-} , а в виде ионов $[\text{NpO}_4(\text{OH})_2]^{3-}$ с КЧ центрального атома 6. Поэтому формулы соединений $\text{M}_3(\text{NpO}_5)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) следует записывать как $\text{M}_3[\text{NpO}_4(\text{OH})_2]_2 \cdot (n-2)\text{H}_2\text{O}$. Далее, исходя из аналогичных соображений, в солях Rb_3NpO_5 и Cs_3NpO_5 [79] КЧ атома Np равно 6, а его кислородное окружение представлено не тригональной, а тетрагональной бипирамидой. При этом, учитывая состав соединений, можно с уверенностью утверждать, что в структуре Rb_3NpO_5 и Cs_3NpO_5 КП Np(VII) связаны друг с другом мостиковыми атомами кислорода в цепочки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из представленных в обзоре сведений видно, что к настоящему времени синтезировано большое количество разнообразных по составу, строению и свойствам соединений Np(VII) и Pu(VII) . Многие из них достаточно устойчивы и были получены в виде монокристаллов, пригодных для рентгеноструктурных исследований. Это позволило внести существенные уточнения в ранее высказанные суждения об особенностях химии актинидов в семи-валентном состоянии.

Все известные соединения An(VII) можно условно разделить на 3 группы: производные анионов AnO_6^{5-} , $[\text{AnO}_4(\text{OH})_2]^{3-}$ и AnO_4^- . При этом соединения первой группы получены только методом твердофазных реакций и ограничены солями M_5AnO_6 и

$\text{Ba}_2\text{MnPrO}_6$ ($\text{M} = \text{Li}$ или Na). Эти соединения не удалось выделить в виде монокристаллов, пригодных для РСА. Поэтому сведения об их строении получены на основе измерения эффекта Мессбауэра и по результатам РФА солей Na_5AnO_6 . Было определено, что анион AnO_6^{5-} является изолированным искаженным октаэдром, в котором присутствуют укороченные связи $\text{An}-\text{O}$ (в интервале 2.03–2.09 Å).

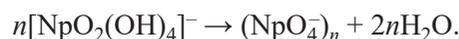
Вторая группа соединений An(VII) наиболее доступна и многочисленна. Она включает соли анионов $[\text{AnO}_4(\text{OH})_2]^{3-}$, в которых внешнесферными катионами могут быть однозарядные ионы (Li^+ – Cs^+ , смеси Na^+ с Rb^+ или Cs^+ , Li^+ с CN_3H_6^+), двухзарядные ионы щелочноземельных металлов или трехзарядные комплексные катионы $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ и $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{3+}$. В эту группу следует также отнести цепочечные соединения $\text{MCo}(\text{NH}_3)_6\text{Np}_2\text{O}_8(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}^+ = \text{Li}, \text{Na}$) [43] и $\text{MnPrO}_4(\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}^{2+} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) [44]. В этих соединениях анионы $[\text{NpO}_4(\text{OH})_2]^{3-}$ связываются в цепочки через мостиковые атомы кислорода групп NpO_4 или гидроксил-ионов. Во всех соединениях данной группы кислородное окружение атомов Np или Pu представлено в виде тетрагональных бипирамид, искаженных в той или иной степени за счет воздействия водородных связей и внешнесферных катионов. Составными частями бипирамид служат четыре атома кислорода в экваториальной плоскости с укороченными связями $\text{An}-\text{O}$ (в пределах 1.88–1.90 Å) и два атома в вершинах с удлиненными расстояниями $\text{An}-\text{OH}$ (в интервале 2.31–2.37 Å). Значения $\text{An}-\text{O}$ в экваториальных группах AnO_4 близки к таковым в ионах AnO_2^+ . В этом плане проявляется своеобразная аналогия групп AnO_4 с «ильными» катионами AnO_2^+ и AnO_2^{2+} . С другой стороны, в анионах $[\text{AnO}_4(\text{OH})_2]^{3-}$ гидроксильные ионы можно принять как лиганды, координированные группой AnO_4 , поскольку расстояние $\text{An}-\text{OH}$ близко к длине связей $\text{An}-\text{O}_{\text{lig}}$ в комплексах ионов AnO_2^+ и AnO_2^{2+} с кислородсодержащими лигандами. Поэтому в принципе не исключена возможность замещения OH -групп в анионах $[\text{AnO}_4(\text{OH})_2]^{3-}$ на другие монодентатные лиганды, хотя решение этой задачи сильно осложнено условиями существования указанных анионов (щелочные растворы) и их высокой окислительной способностью.

Из производных анионов AnO_4^- получены соединения MAnO_4 ($\text{M} = \text{K}-\text{Cs}$), кристаллизующиеся

из слабощелочных растворов, а также выделенные из растворов, близких к нейтральным (pH 6–11). Это соли $\text{MnPrO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}^+ = \text{Li}, \text{Na}, \text{NpO}_2\text{OH}, \text{NH}_4, \text{CN}_3\text{H}_6$ и R_4N с $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$ и C_4H_9) и $\text{M}(\text{NpO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}^{2+} = \text{Mg} - \text{Ba}, \text{Cd}, \text{Cu}, \text{Zn}$). Ни одно из этих соединений не удалось приготовить в виде монокристаллов, пригодных для РСА. Поэтому сведения об их строении получены на основе измерений ИК спектров и РФА порошковых рентгенограмм хорошо закристаллизованных солей KNpO_4 и CsNpO_4 . В итоге сделан вывод, что основным элементом структур производных ионов NpO_4^- являются полимерные сетки, состоящие из линейных групп NpO_2^{3+} , каждая из которых содержит в экваториальной плоскости четыре мостиковых атома кислорода. Между сетками располагаются одно- или двухзарядные катионы и молекулы воды. Формирование нептуний-кислородных сеток в процессе осаждения производных анионов NpO_4^- , вероятно, протекает через промежуточное образование анионов $[\text{NpO}_2(\text{OH})_4]^-$ при подкислении щелочных растворов Np(VII) по схеме:



Затем анионы $[\text{NpO}_2(\text{OH})_4]^-$ быстро полимеризуются с отщеплением молекул воды:



Поскольку соли MAnO_4 ($\text{M} = \text{K}-\text{Cs}$) медленно кристаллизуются из щелочных растворов An(VII) , то можно заключить, что в таких растворах существует равновесие:



сильно смещенное влево и тем значительнее, чем выше концентрация щелочи. Поэтому скорость кристаллизации MAnO_4 резко замедляется с ростом $[\text{OH}^-]$.

Катион NpO_2^{3+} можно рассматривать как последний член гомологического ряда «ильных» групп $\text{AnO}_2^+ - \text{AnO}_2^{2+} - \text{AnO}_2^{3+}$. Его специфической особенностью является тот факт, что он идентифицирован только как фрагмент нептуний-кислородных сеток в структуре производных анионов NpO_4^- и как составная часть комплексного катиона $[\text{NpO}_2(\text{OH})_2]^+$, который является наиболее вероятной формой существования Np(VII) в кислых растворах [85]. В гидратированной форме в водных растворах NpO_2^{3+} не обнаружен вследствие очень быстрого восста-

новления и перехода в нептунил. Стабилизация его в солях анионов NpO_4^- обеспечивается прочностью связей с четырьмя мостиковыми атомами кислорода, выступающими в роли сильных лигандов, а в случае катиона $[\text{NpO}_2(\text{OH})_2]^+$ стабилизаторами выступают 2 иона гидроксила. Общей особенностью всех рассмотренных в обзоре соединений An(VII) является тот факт, что они являются солями только кислородсодержащих анионов, причем КЧ атомов Np и Pu всегда равно 6. Достоверные сведения о получении фторсодержащих соединений Np(VII) отсутствуют, хотя попытки в этом направлении предпринимались [86]. По-видимому, если гептафторид нептуния удастся получить, он окажется солью состава $[\text{NpF}_6^+]\text{F}^-$ [5]. Указанная особенность отражает существенное различие в составе и структуре соединений An(VII), с одной стороны, и An(VI) и An(V), с другой. В последних КЧ центральных атомов обычно равно 7 или 8 и реже 6, а в состав КП могут входить помимо кислорода атомы других элементов, чаще всего N, Cl и F.

Из других специфических черт препаративной химии An(VII) следует отметить использование щелочных сред для синтеза большинства соединений и наличие в их структуре уникальных групп AnO_4 с четырьмя укороченными связями An–O. В случае же An(V) и An(VI) соединения обычно выделяются из кислых или нейтральных сред и являются производными линейных групп AnO_2^+ и AnO_2^{2+} с двумя прочными связями An=O.

Из сравнения условий синтеза, состава и строения рассмотренных выше соединений An(VII) и соединений *d*-элементов в семивалентном состоянии можно отметить следующее. Только соли анионов AnO_6^{5-} проявляют определенное структурное сходство с аналогичными соединениями Re(VII) и Tc(VII). Производные же анионов $[\text{AnO}_4(\text{OH})_2]^{3-}$ и AnO_4^- по составу, строению и свойствам не имеют себе аналогов среди соединений семивалентных *d*-элементов. Последние обычно являются солями тетраэдрических анионов MO_4^- . Попытки синтеза производных анионов $[\text{ReO}_4(\text{OH})_2]^{3-}$ добавлением к раствору Re(VII) в крепком растворе NaOH избытка $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ привели к образованию соединения, состав которого выражался формулой $\text{Co}(\text{NH}_3)_6(\text{ReO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, кристаллическая структура которого ранее была определена РСА [87]. Следова-

тельно, на основе изложенных выше соображений можно сделать вывод, что синтез и изучение соединений An(VII) полностью подтверждает ранее высказанное утверждение о принципиальном различии химии An(VII) и *d*-элементов в семивалентном состоянии [88].

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Крот Н.Н., Гельман А.Д. // Докл. АН СССР. 1967. Т. 177, № 1. С. 124.
2. Крот Н.Н., Мефодьева М.П., Смирнова Т.В., Гельман А.Д. // Радиохимия. 1968. Т. 10, № 4. С. 412.
3. Keller C., Seiffert H. // Inorg. Nucl. Chem. Lett. 1969. Vol. 5. P. 51.
4. Крот Н.Н., Гельман А.Д., Мефодьева М.П., Шилов В.П., Перетрухин В.Ф., Спицын В.И. Семивалентное состояние нептуния, плутония, америция. М.: Наука, 1977. 149 с.
5. Keller C. Heptavalent Actinides // Handbook of the Physics and Chemistry of the Actinides / Eds A.J. Freeman, C. Keller. Elsevier, 1985. Vol. V. P.143.
6. Григорьев М.С. Дис. ... д.х.н. М.: ИФХ РАН, 1995.
7. Мефодьева М.П., Крот Н.Н., Афанасьева Т.В. // Радиохимия. 1977. Т. 19, № 2. С. 245.
8. Bolvin H., Wahlgren U., Moll H., Reich T., Geipel G., Fanghänel T., Grenthe I. // J. Phys. Chem. A. 2001. Vol. A105. P. 11441.
9. Williams C.W., Blaudeau J.-P., Sullivan J.C., Antonio M.R., Bursten B., Soderholm L. // J. Am. Chem. Soc. 2001. Vol. 123. P. 4346.
10. Antonio M.R., Williams C.W., Sullivan J.C., Skanthakumar S., Hu Y.J., Soderholm L. // Inorg. Chem. 2012. Vol. 51. P. 5274.
11. Чайхорский А.А., Зеленцов С.С., Лейкина Э.В. // Радиохимия. 1972. Т. 14, № 4. С. 622.
12. Мефодьева М.П., Афанасьева Т.В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1980. С. 1436.
13. Волков Ю.Ф., Томилин С.В., Висяцева Г.И., Капиуков И.И., Мефодьева М.П., Крот Н.Н., Рыков А.Г. // Радиохимия. 1981. Т. 23, № 5. С. 690.
14. Томилин С.В., Волков Ю.Ф., Капиуков И.И., Рыков А.Г. // Радиохимия. 1981. Т. 23, № 5. С. 704.
15. Томилин С.В., Волков Ю.Ф., Капиуков И.И., Рыков А.Г. // Радиохимия. 1981. Т. 23, № 5. С. 710.

16. Томилин С.В., Волков Ю.Ф., Капиуков И.И., Рыков А.Г. // Радиохимия. 1981. Т. 23, № 6. С. 862.
17. Grigoriev M.S., Krot N.N. // Acta Crystallogr. Sect. E. 2007. Vol. 63. P. i176.
18. Grigoriev M.S., Krot N.N. // Acta Crystallogr. Sect. E. 2008. Vol. 64. P. i6.
19. Крот Н.Н., Чарушникова И.А., Григорьев М.С., Перминов В.П. // Радиохимия. 2011. Т. 53, № 6. С. 491.
20. Крот Н.Н., Чарушникова И.А., Перминов В.П., Макаренков В.И. // Радиохимия. 2012. Т. 54, № 6. С. 481.
21. Grigoriev M.S., Krot N.N. // Acta Crystallogr. Sect. C. 2009. Vol. 65. P. i91.
22. Томилин С.В., Волков Ю.Ф., Висяцева Г.И., Капиуков И.И. // Радиохимия. 1983. Т. 25, № 1. С. 58.
23. Чарушникова И.А., Крот Н.Н., Старикова З.А., Полякова И.Н. // Радиохимия. 2007. Т. 49, № 3. С. 193.
24. Григорьев М.С., Батулин Н.А., Тананаев И.Г., Крот Н.Н. // Радиохимия. 1993. Т. 35, № 1. С. 12.
25. Крот Н.Н., Чарушникова И.А., Григорьев М.С., Перминов В.П. // Радиохимия. 2012. Т. 54, № 3. С. 221.
26. Grigoriev M.S., Krot N.N. // Acta Crystallogr. Sect. E. 2007. Vol. 63. P. i108.
27. Григорьев М.С., Крот Н.Н., Перминов В.П. // Радиохимия. 2013. Т. 55, № 3. С. 212.
28. Крот Н.Н., Григорьев М.С., Чарушникова И.А. // Радиохимия. 2014. Т. 56, № 5. С. 407.
29. Grigoriev M.S., Krot N.N. Plutonium Futures—The Science 2008: A Topical Conf. on Plutonium and the Actinides. Dijon, 2008. P. 282.
30. Григорьев М.С., Чарушникова И.А., Крот Н.Н., Перминов В.П. // Радиохимия. 2018. Т. 60, № 2. С. 128.
31. Григорьев М.С., Крот Н.Н., Чарушникова И.А. // Радиохимия. 2018. Т. 60, № 3. С. 204.
32. Чарушникова И.А., Крот Н.Н., Перминов В.П. // Радиохимия. 2018. Т. 60, № 5. С. 447.
33. Крот Н.Н., Мефодьева М.П., Захарова Ф.А., Смирнова Т.В., Гельман А.Д. // Радиохимия. 1968. Т. 10, № 6. С. 630.
34. Григорьев М.С., Гулев Б.Ф., Крот Н.Н. // Радиохимия. 1986. Т. 28, № 6. С. 690.
35. Чарушникова И.А., Крот Н.Н., Григорьев М.С., Макаренков В.И. // Радиохимия. 2017. Т. 59, № 2. С. 110.
36. Комков Ю.А., Крот Н.Н., Гельман А.Д. // Радиохимия. 1968. Т. 10, № 6. С. 625.
37. Захарова Ф.А., Орлова М.М., Гельман А.Д. // Радиохимия. 1972. Т. 14, № 1. С. 123.
38. Gross. J. Diss. Univ. Stuttgart. KFK-1339. 1970.
39. Мефодьева М.П., Крот Н.Н., Гельман А.Д. // Радиохимия. 1970. Т. 12, № 2. С. 232.
40. Чарушникова И.А., Крот Н.Н., Григорьев М.С. // Радиохимия. 2017. Т. 59, № 3. С. 193.
41. Fröhlich K., Gütlich P., Keller C. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1972. P. 971.
42. Крот Н.Н., Чарушникова И.А., Бессонов А.А. // Радиохимия. 2018. Т. 60, № 1. С. 14.
43. Burns J. H., Baldwin W. H., Stokely J. R. // Inorg. Chem. 1973. Vol. 12, N 2. P. 466.
44. Крот Н.Н., Чарушникова И.А., Перминов В.П. // Радиохимия. 2015. Т. 57, № 5. С. 385.
45. Nikonov M.V., Budantseva N.A., Fedoseev A.M. // Mendeleev Commun. 2001. Vol. 11. P. 102.
46. Мефодьева М.П., Крот Н.Н., Гельман А.Д., Афанасьева Т.В. // Радиохимия. 1976. Т. 18, № 1. С. 93.
47. Чайхорский А.А., Лейкина Э.В. // Радиохимия. 1972. Т. 14, № 3. С. 378.
48. Ananyev A.V., Grigoriev M.S., Krot N.N. // Radiochem. Radioanal. Lett. 1980. Vol. 44, N 4. P. 217.
49. Дзюбенко В.И., Караваев С.А., Перетрухин В.Ф., Крот Н.Н. // Докл. АН СССР. 1979. Т. 248. С. 1362.
50. Федосеев А.М., Буданцева Н.А., Бессонов А.А., Шиллов В.П. // Радиохимия. 2012. Т. 54, № 2. С. 118.
51. Никонов М.В., Тананаев И.Г., Чарушникова И.А. // Радиохимия. 1994. Т. 36, № 1. С. 10.
52. Григорьев М.С., Глазунов М.П., Крот Н.Н., Гавриш А.А., Шах Г.Е. // Радиохимия. 1979. Т. 21, № 5. С. 665.
53. Reis A.H., Hoekstra H.R., Gebert E., Peterson S.W. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1976. Vol. 38. P. 1481.
54. Мефодьева М.П., Крот Н.Н. Соединения трансуранных элементов. М.: Наука, 1987. С. 227.
55. Nikonov M., Bessonov A. // Int. Conf. Actinides-93: Abstracts. Santa Fe (USA), 1993. P. 96.
56. Дзюбенко В.И., Караваев С.А., Перетрухин В.Ф. // Докл. АН СССР. 1981. Т. 257. С. 147.
57. Никонов М.В., Бессонов А.А., Крот Н.Н., Перминов В.П. // Радиохимия. 1994. Т. 36, № 3. С. 237.
58. Keller C., Seiffert H. // Angew. Chem. 1969. Bd 81, Hf. 8. S. 294.
59. Awasthi S.K., Martinot L., Fuger J., Duyckaerts G. // Inorg. Nucl. Chem. Lett. 1971. Vol. 7. P. 145.
60. Keller C., Koch L., Walter K.H. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1965. Vol. 27. P. 1205.
61. Smith A. L., Raison P. E., Konings R.J.M. // J. Nucl. Mater. 2011. Vol. 413. P. 114.
62. Smith A.L., Hen A., Raison P.E., Colineau E., Griveau J.-C., Magnani N., Sanchez J.-P., Konings R.J.M., Caciuffo R., Cheetham A.K. // Inorg. Chem. 2015. Vol. 54. P. 4556.
63. Smith A. L., Martin P., Prieur D., Scheinost A.C., Raison P.E., Cheetham A.K., Konings R.J.M. // Inorg. Chem. 2016. Vol. 55. P. 1569.
64. Mors L.R., Appelman E.H., Gerz R. R., Martin-Rovet D. // J. Alloys Compd. 1994. Vol. 203. P. 289.
65. Pagès M., Nectoux F., Freundlich W. // Radiochem. Radioanal. Lett. 1971. Vol. 7. P. 155.

66. Pagès M., Nectoux F., Freundlich W. // *Compt. Rend. Ser. C.* 1971. Vol. 272. P. 1968.
67. Pagès M., Nectoux F., Freundlich W. // *Compt. Rend. Ser. C.* 1971. Vol. 273. P. 978.
68. Kanellakopoulos B., Henrich E., Keller C., Baumgärtner F., König E., Desai V.P. // *Chem. Phys.* 1980. Vol. 53. P. 197.
69. Цивадзе А.Ю., Крот Н.Н. // *Радиохимия.* 1972. Т. 14, № 4. С. 629.
70. Григорьев М.С., Глазунов М.П., Мефодьева М.П., Крот Н.Н., Макаров Е.Ф., Пермяков Ю.В., Земсков Б.Г. // *Радиохимия.* 1979. Т. 21, № 5. С. 659.
71. Чайхорский А.А., Романов Г.А. // *Радиохимия.* 1969. Т. 11, № 5. С. 598.
72. Казин П.Е., Тананаев И.Г. // *Радиохимия.* 1989. Т. 31, № 4. С. 59.
73. Stone J.A., Pillinger W.L., Karraker D.G. // *Inorg. Chem.* 1969. Vol. 8. P. 2519.
74. Kalvius G.M. *Mössbauer Spectroscopy and Its Applications.* Vienna: IAEA, 1972. P. 169–196.
75. Григорьев М.С., Глазунов М.П., Крот Н.Н. XIII Всесоюз. Чугаевское совещание по химии комплексных соединений: Тез. докл. М.: Наука, 1978. С. 105.
76. Jové J., Gal J., Pagès M., Potzel W. // *27^{èmes} Journées des Actinides: Program and Abstracts.* Dijon (France), Apr. 26–29, 1997. P. 47.
77. Чайхорский А.А. // *Радиохимия.* 1975. Т. 17, № 6. С. 910.
78. Илятов К.В., Матузенко М.Ю., Крижанский Л.М., Чайхорский А.А. // *Радиохимия.* 1975. Т. 17, № 6. С. 905.
79. Friedt J.M., Shenoy G.K., Pagès M.J. // *Phys. Chem. Solids.* 1978. Vol. 39. P. 1313.
80. Григорьев М.С., Ананьев А.В. *Прикладная ядерная спектроскопия.* Вып.12. М.: Энергоиздат, 1983. С. 230.
81. Dunlap B.D., Kalvius G.M. // *Handbook on Physics and Chemistry of the Actinides.* Vol. 2 / Eds A.J. Freeman, J.W. Lander. Amsterdam, 1985.
82. Bickel M., Kanellakopoulos B., Appel H., Heffner H., Geggus S. // *J. Less-Common Met.* 1986. Vol. 121. P. 291.
83. Jové J., He L., Proust J., Pagès M., Pyykkö P. // *J. Alloys Compd.* 1991. Vol. 177. P. 285.
84. Kalvius G.M., Dunlop B.D., Asch L., Weigel F. // *J. Solid State Chem.* 2005. Vol. 178. P. 545.
85. Спицын В.И., Ионова Г.В., Киселева А.А. // *ЖНХ.* 1986. Т. 31. С. 1492.
86. Дробышевский Ю.В., Прусаков В.Н., Серик В.Ф., Соколов В.Б. // *Радиохимия.* 1980. Т. 22, № 4. С. 591.
87. Байдина И.А., Филатов Е.Ю., Макотченко Е.В., Смоленцев А.И. // *ЖСХ.* 2012. Т. 53, № 1. С. 117.
88. Крот Н.Н., Гельман А.Д., Спицын В.И. // *ЖНХ.* 1969. Т. 14, № 10. С. 2633.