

УДК 541.2, 546.65, 546.66, 546.799

© 1990 г.

## ПЕРИОДИЧНОСТЬ ИЗМЕНЕНИЯ СВОЙСТВ В СЕРИЯХ *d*- и *f*-ЭЛЕМЕНТОВ

*Ионова Г. В.*

Многие физико-химические свойства в сериях *d* и *f*-элементов меняются периодически в зависимости от числа *f*- или *d*-электронов в *f<sup>n</sup>*- или *d<sup>n</sup>*-электронных конфигурациях. В сериях лантаноидов и актиноидов для фиксированной электронной конфигурации *f<sup>n</sup>*-периодичность изменения свойств называют тетрадной или дабл-дабл закономерностями.

Ряд свойств *d*-элементов, лантаноидов и актиноидов зависит от исходных *d<sup>n</sup>*, *f<sup>n</sup>* и конечных *d<sup>n-1</sup>*, *f<sup>n-1</sup>*-электронных конфигураций. К таким свойствам можно отнести потенциалы ионизации свободных атомов и ионов, сродство к электрону, окислительно-восстановительные потенциалы, энергию возбуждения, энталпии разложения и диспропорционирования галогенидов, оксидов, халькогенидов и пниктидов лантаноидов и актиноидов, валентность в соединениях с переменной валентностью и т. д. В настоящем обзоре анализируется закономерность изменения таких свойств в лантаноидной и актиноидной сериях, показана природа изменения таких свойств, формулируется простое правило, позволяющее предсказывать неизвестные свойства, проводится широкое сопоставление со свойствами *d*- и *p*-элементов и их соединений. Прогнозируются свойства трансактиноидных *g*- и *h*-элементов.

Библиография — 37 ссылок.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	66
II. Систематика свойств свободных атомов и ионов . . . . .	67
III. Экспериментальное подтверждение периодичности изменения свойств свободных атомов и ионов в зависимости от числа электронов . . . . .	69
IV. Термодинамические свойства соединений <i>f</i> -элементов . . . . .	72
V. Металлы <i>d</i> - и <i>f</i> -серий и интерметаллиды . . . . .	79

## I. ВВЕДЕНИЕ

С ростом атомного номера в сериях *f*-элементов происходит постепенное заполнение *f*-оболочек, что приводит к определенному подобию лантаноидов и актиноидов. Сходство многих свойств их трехвалентных состояний является давно установленным фактом. В то же время лантаноиды и актиноиды существуют в высоких степенях окисления: Ln(III, IV), An(III—VII). В этом проявляется их сходство с *d*-элементами. В итоге получается, что актиноиды, обладая качественно новым усложнением электронной структуры, имеют подобие с лантаноидами, а по высоким и высшим степеням окисления определенную аналогию с *d*-элементами. В этом проявляется наличие общей закономерности в свойствах актиноидов, лантаноидов, *d*-элементов и их соединений.

В последнее время появилось много работ, в которых сопоставляются все эти элементы. При этом каждый, кто изучает, с одной стороны, физику твердого тела, с другой — химию простых и координационных соединений, невольно обращает внимание, сколь различны центры тяжести теоретических подходов в этих областях науки. Однако в качественном аспекте оба подхода приводят к выводу о том, что легкие актиноиды являются скорее аналогами *3d*-, а не *4f*-элементов. В каждой серии поведение электронов меняется от делокализованного, связывающего, к локализованному, несвязывающему. В то же время имеется группа элементов с промежуточным поведением электронов: Ce, Pr, U, Np, Pu, Mn,

Fe. Дальнейший анализ экспериментальных и теоретических данных [1—3] показал, что наблюдается определенная периодичность в изменении физико-химических свойств от порядкового номера элемента в *d*- и *f*-сериях. Эта периодичность охватывает широкий спектр свойств как для свободных атомов и ионов, так и для их соединений, носит общий характер и распространяется на сверхтяжелые, еще не полученные соединения в *g*- и *h*-сериях.

## II. СИСТЕМАТИКА СВОЙСТВ СВОБОДНЫХ АТОМОВ И ИОНОВ

Многие физико-химические свойства *P* лантаноидов *Ln* и актиноидов *An* меняются периодически в зависимости от порядкового номера элемента или числа электронов *q* в фиксированной *l<sup>q</sup>*-электронной конфигурации в соответствии с периодическим изменением орбитальных квантовых чисел *L<sub>q</sub>* нормальных термов.

Можно привести много примеров, подтверждающих существование периодичности такого типа [4]: изменение стандартной энергии экстракции трехвалентных лантаноидов, ионные радиусы *d*- и *f*-элементов в различных зарядовых состояниях, критическая температура для появления сверхпроводимости металлов *d*-серий и т. д. В конечном итоге периодическое изменение этих свойств обусловлено характерной зависимостью квантовых чисел *L<sub>q</sub>* от *q* (рис. 1), в соответствующих *l<sup>q</sup>*-электронных конфигурациях (*l*=*d*, *f*, *g*- и *h*-элементы). Из рисунка видно,

что в каждой серии есть собственные дабл-дабл эффекты в изменении свойства *P*: *d*<sup>0</sup>-*d*<sup>3</sup>-*d*<sup>10</sup>, *f*<sup>0</sup>-*f*<sup>7</sup>-*f*<sup>14</sup>, *g*<sup>0</sup>-*g*<sup>9</sup>-*g*<sup>18</sup>, *h*<sup>0</sup>-*h*<sup>11</sup>-*h*<sup>22</sup>. Кроме того, вследствие двойной симметрии относительно центральной пары внутри каждой половины серии *d*<sup>2</sup>-*d*<sup>3</sup>, *d*<sup>7</sup>-*d*<sup>8</sup>, *f*<sup>3</sup>-*f*<sup>4</sup>, *f*<sup>10</sup>-*f*<sup>11</sup>, *g*<sup>5</sup>-*g*<sup>6</sup>, *g*<sup>14</sup>-*g*<sup>15</sup>, *h*<sup>7</sup>-*h*<sup>8</sup>, *h*<sup>18</sup>-*h*<sup>19</sup> для квантовых чисел *L* имеются соответственно пары триад, тетрад, пентад и гексад в *d*-, *f*-, *g*- и *h*-сериях.

В результате в сериях *s*-, *p*-, *d*-, *f*-, *g*- и *h*-элементов могут быть построены определенные последовательности электронных конфигураций в зависимости от числа электронов и квантовых чисел *L<sub>q</sub>*: *s*<sup>0</sup>-*s*<sup>1</sup>, *s*<sup>1</sup>-*s*<sup>2</sup>; *p*<sup>0</sup>-*p*<sup>1</sup>, *p*<sup>2</sup>-*p*<sup>3</sup>; *d*<sup>0</sup>-*d*<sup>2</sup>, *d*<sup>3</sup>-*d*<sup>5</sup>, *f*<sup>0</sup>-*f*<sup>3</sup>, *f*<sup>3</sup>-*f*<sup>7</sup>; *g*<sup>0</sup>-*g*<sup>4</sup>, *g*<sup>5</sup>-*g*<sup>9</sup>; *h*<sup>0</sup>-*h*<sup>5</sup>, *h*<sup>6</sup>-*h*<sup>11</sup>. Аналогичные последовательности могут быть построены и во вторых половинах серий со сдвигом на число электронов, равное числу электронов в наполовину заполненных оболочках.

### 1. Окислительно-восстановительные процессы

Если электронные конфигурации атомов или ионов в процессе реакции меняются, то периодичность изменения свойств зависит от квантовых чисел *L<sub>q</sub>* и *L<sub>q-1</sub>* в исходной и конечной электронных конфигурациях *f<sup>q</sup>* и *f<sup>q-1</sup>* или *d<sup>q</sup>* и *d<sup>q-1</sup>*. Рассмотрим ионизационное равновесие *f<sup>q</sup> ⇌ f<sup>q-1</sup> + e*, *d<sup>q</sup> ⇌ d<sup>q-1</sup> + e* (*L<sub>q</sub> ⇌ L<sub>q-1</sub>*), которое соответствует окислительно-восстановительной реакции. Будем считать, что существует такая область температур, в которой имеются только два сорта ионов с числом электронов *q* и *q-1*; например, двух- и трехкратно или трех- и четырехкратно ионизированные ионы и т. д. Тогда условие химического равновесия запишется в виде

$$E_0/kT = \ln (\zeta_q n_q / \zeta_{q-1} n_{q-1}), \quad (1)$$

где *E<sub>0</sub>* — абсолютная величина разности энергий нерасщепленных нормальных термов *l<sup>q</sup>*- и *l<sup>q-1</sup>*-электронных конфигураций, *n<sub>q</sub>* и *n<sub>q-1</sub>* — число

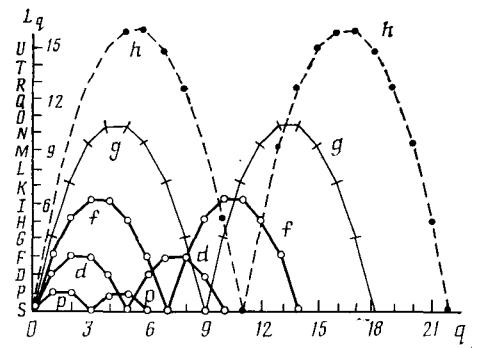


Рис. 1. Зависимость квантовых чисел *L<sub>q</sub>* от числа электронов *q* в сериях *s*-, *p*-, *d*-, *f*-, *g*- и *h*-элементов [12]

ионов в этих конфигурациях, а  $\zeta_q$  и  $\zeta_{q-1}$  — значения соответствующих функций распределения или кратности вырождения нормальных термов по квантовым числам  $M_L$  при фиксированных спиновых квантовых числах  $S$ . Введем параметр  $\alpha$ , определяющий для иона вероятность иметь окисленную электронную конфигурацию  $d^{q-1}$  или  $f^{q-1}$ . В высокотемпературном пределе  $kT \gg E_0$ ,

$$\alpha = \frac{n_{q-1}}{n_q + n_{q-1}} = \left[ \left( 1 + \frac{\zeta_q}{\zeta_{q-1}} \right) \exp(-E_0/kT) \right]^{-1} = \frac{2L_{q-1}+1}{2L_q+2L_{q-1}+2}, \quad (2)$$

что соответствует ионизационному равновесию. Зависимость  $\alpha$  от  $q$  для  $p$ -,  $d$ -,  $f$ -,  $g$ -,  $h$ -элементов показана на рис. 2,  $a$ , который демонстрирует наличие периодичности в изменении окислительно-восстановительных свойств в каждой половине серии с увеличением атомного номера или

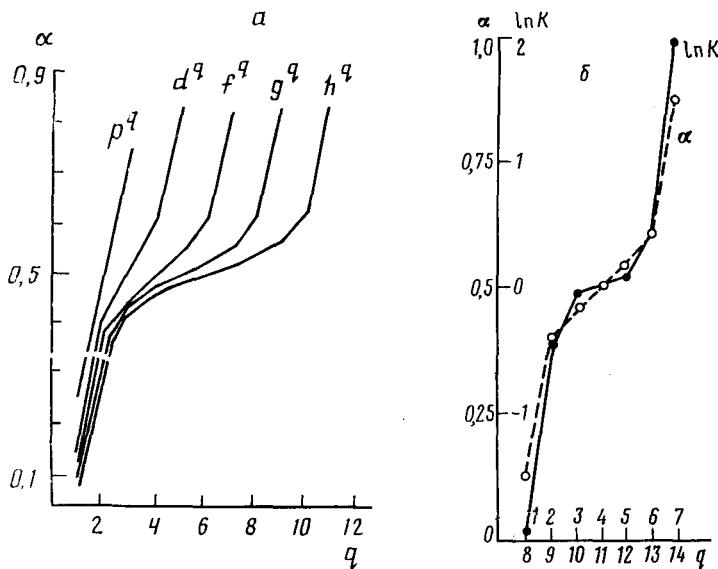


Рис. 2. Зависимость параметра  $\alpha$  от числа электронов для различных элементов [4] (а) и зависимость параметров  $\alpha$  и  $\ln K$  от числа электронов (б) в серии  $f$ -элементов

числа электронов  $q$ . Такая периодичность проявляется в тенденции резкого — замедленного — резкого изменения свойств в каждой половине серии. При переходе от первой ко второй половине серии наблюдается экстремально резкое изменение свойств. Для элементов  $f$ -серий с учетом равенств

$$L_q = q(7-q)/2, \quad q \leq 7; \quad L_q = (14-q)(q-7)/2, \quad q > 7 \quad (3)$$

перепишем формулу (2) в следующем виде:

$$\alpha = \frac{9q - q^2 - 7}{16q - 2q^2 - 6}, \quad q \leq 7; \quad \alpha = \frac{23q - q^2 - 119}{44q - 2q^2 - 216}, \quad q > 7. \quad (4)$$

Эта зависимость  $\alpha$  от  $q$  охватывает широкий спектр свойств: потенциалы ионизации, электронное средство, редокс-потенциалы, энергии возбуждения и т. д. Отметим, что участок плато, соответствующий замедленному изменению свойств, отсутствует для  $p$ -элементов; для двухэлектронных реакций  $d^q \rightarrow d^{q-2} + 2e$  участок плато размыается, а зависимость  $\alpha$  от  $q$  приближается к линейной.

Аналогичные выводы получены для констант  $K$  ионизационного равновесия  $f^q \rightleftharpoons f^{q-1} + e$  одноатомного газа, состоящего из  $f$ -ионов. Свободная энергия для такой реакции  $F = -RT \ln K$  зависит от числа электронов  $q$  и  $q-1$ , от квантовых чисел  $L_q$  и  $L_{q-1}$  и от энергии ионизации  $I_q$ .

(рис. 2, б). При  $T \approx I_q$  свойства периодичности  $\ln K$  в зависимости от  $q$  определяются разностью  $\Delta L = L_{q-1} - L_q$

$$\ln K \approx 2(L_{q-1} - L_q)(L_{q-1} + L_q + 1)^{-1}. \quad (5)$$

Участок плато соответствует элементам, для окисленной и восстановленной форм которых значения  $\Delta L$  невелики, как показано на рис. 2, б.

## 2. Правило интервалов в окислительно-восстановительных процессах

В приближении  $LS$ -связи  $d$ -,  $f$ -,  $g$ - и  $h$ -оболочки обладают внутренней симметрией, которая заключается в том, что для нормальных термов ионов с электронными конфигурациями  $l^q$ , где  $l \equiv d, f, g, h$ , квантовые числа  $L_q$  и  $S_q$  определяются по формулам

$$\text{для } q < 7: L_q = q(2l + 1 - q)/2, S_q = q/2; \quad (6)$$

$$\text{для } q > 7: L_q = (4l + 2 - q)(q - 2l - 1)/2, S_q = (4l + 2 - q)/2.$$

Из формул (2) и (6) следует простое правило интервалов в изменении свойств  $P_q$  от  $q$  в  $d$ - и  $f$ -сериях  $f$ -элементов.

Для  $f$ -элементов:

$$\text{при } q \leq 7, c = 0: (P_{1+c} + P_{7+c}) : P_{4+c} =$$

$$= (P_{2+c} + P_{6+c}) : P_{4+c} = (P_{3+c} + P_{5+c}) : P_{4+c} = 2;$$

$$\text{при } q > 7, c = 7: (P_{1+c} + P_{7+c}) : (P_{2+c} + P_{6+c}) = (P_{2+c} + P_{6+c}) : (P_{3+c} + P_{5+c}) = 1;$$

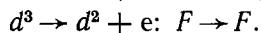
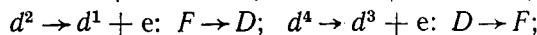
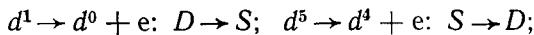
Для  $d$ -элементов:

$$\text{при } q \leq 5, e = 0: (P_{1+e} + P_{5+e}) : P_{3+e} = (P_{2+e} + P_{4+e}) : P_{3+e} = 2;$$

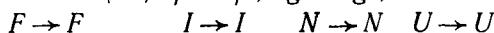
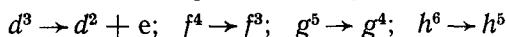
$$\text{при } q > 5, e = 5: (P_{1+e} + P_{5+e}) : (P_{2+e} + P_{4+e}) = 1.$$

Важно подчеркнуть, что эти соотношения связывают свойства разных элементов одной и той же серии. Так, например, в первой половине серии отношение  $(P_{1+c} + P_{7+c}) : P_{4+c}$  определяется свойствами ионов с электронными конфигурациями  $f^1(^2F)$ ;  $f^7(^8S)$  и  $f^4(^1I)$ : трехзарядными ионами тория, кюрия и нептуния или четырехзарядными ионами протактиния, берклия и плутония и т. д. Эти соотношения особенно полезны для тех элементов, свойства которых трудно измерить из-за их малой доступности, высокой радиоактивности и т. д.

При окислительно-восстановительных реакциях в каждой половине серии происходит инверсия нормального терма относительно элемента, у которого он не меняется:



Для элементов  $d$ -,  $f$ -,  $g$ - и  $h$ -серий такими реакциями являются:



## III. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ПОДТВЕРЖДЕНИЕ ПЕРИОДИЧНОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ СВОЙСТВ СВОБОДНЫХ АТОМОВ И ИОНОВ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ЧИСЛА ЭЛЕКТРОНОВ

### 1. Энергии возбуждения

Для нейтральных атомов периодический характер изменения энергий возбуждения в зависимости от числа электронов  $f^{q-1}ds^2 \rightarrow f^qds$ ,  $f^qps$ ,  $f^qs^2$ ,  $f^qd^2$  отмечался в ряде работ [2, 4, 9]. Однако наличие электронов на  $dsp$ -атомных орбиталах, близость энергий нескольких электронных конфигураций для элементов начала актиоидной серии несколько нару-

Таблица I

## Изменение энергий возбуждения [7, 8], иллюстрирующее правило интервалов [1, 2, 13]

№* n/p	$(f^x + f^y) : f^{z+}$	An <sup>2+</sup>			An <sup>3+</sup>			Ln <sup>2+</sup>			Ln <sup>3+</sup>		
		6d	7s	7p	6d	7s	7p	5d	6s	6p	5d	6s	6p
1	$(f^1 + f^7) : f^4$			1,88	2,03	1,92	1,96	1,98	1,92	1,83	1,98	1,97	1,96
2	$(f^2 + f^6) : f^4$			1,96	1,95	1,97	1,98	1,93	1,98	1,98	1,99	1,99	1,99
3	$(f^3 + f^5) : f^4$			1,98	1,98	1,99	2,00	1,98	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
4	$(f^8 + f^{14}) : f^{11}$	1,90	1,84	1,95	1,95	1,96	1,97	1,84	1,97	1,90	1,97	1,99	1,97
5	$(f^9 + f^{13}) : f^{11}$	1,95	1,92	1,98	1,98	1,98	1,99	1,89	1,98	1,97	1,98	1,99	1,99
6	$(f^{10} + f^{12}) : f^{11}$	1,99	1,98	2,01	1,99	1,99	2,00	1,98	1,99	1,98	1,99	1,99	2,00
7	$(f^1 + f^7) : (f^2 + f^6)$			1,04	1,00	0,97	1,01	1,01	1,02	0,98	1,00	0,99	1,00
8	$(f^2 + f^6) : (f^3 + f^5)$			1,02	0,98	1,01	1,01	1,02	1,02	1,04	1,01	1,00	1,00
9	$(f^8 + f^{14}) : (f^9 + f^{13})$	0,97	1,04	1,01	0,99	0,99	0,95	0,97	0,99	0,96	1,01	0,99	1,00
10	$(f^9 + f^{13}) : (f^{10} + f^{12})$	1,00	1,03	0,98	1,01	1,01	1,00	1,02	1,00	1,01	1,01	1,00	1,00

\* Теоретические значения для отношений 1 ÷ 6 равны 2,00, а для 7 ÷ 10 равны 1,0.

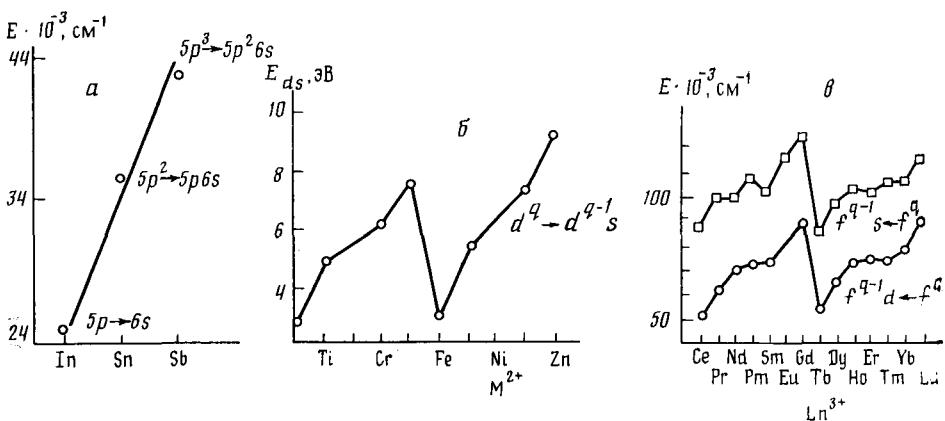


Рис. 3. Энергии возбуждения для элементов  $p$ - (а),  $d$ - (б) и  $f$ -серий (в):  $p^q \rightarrow p^{q-1}S$ ;  $d^q \rightarrow d^{q-1}S$ ;  $f^q \rightarrow f^{q-1}d$ ,  $f^q \rightarrow f^{q-1}s$

шают предсказываемую теорией периодичность. Для атомов лантаноидов и актиноидов в  $f^q$ -электронных конфигурациях, когда одноконфигурационное приближение является достаточно корректным, зависимость энергий возбуждения от  $q$  близка к теоретической. Это приводит к правилу интервалов для энергий возбуждения (табл. 1). Для сопоставления  $p$ -,  $d$ - и  $f$ -элементов на рис. 3 приведены некоторые энергии возбуждения, рассчитанные на основе спектральных данных [5—8]. Они подтверждают периодичность в изменении энергий возбуждения, наличие участка плато для  $d$ - и  $f$ -элементов и его отсутствие для  $p$ -элементов. Кроме того, экспериментальные значения энергий возбуждения  $E$  для двухзарядных ионов  $3d$ -серии [5],  $3d^q \rightarrow 3d^{q-1}4s$ , удовлетворяют соотношениям

$$[E(\text{Ti}) + E(\text{Gr})]/E(\text{V}) = 1,99; \quad [E(\text{Fe}) + E(\text{Zn})]/E(\text{Ni}) = 2,00; \\ [E(\text{Co}) + E(\text{Cu})]/E(\text{Ni}) = 1,99,$$

что подтверждает справедливость правила интервалов для них.

Энергии возбуждения свободных атомов и ионов коррелируют со многими свойствами их соединений [10—13]; редокс-потенциалами, энергией когезии металлов, термодинамической устойчивостью, от этих величин зависят полупроводниковые, сверхпроводящие и магнитные свойства и т. д. В химии лантаноидов и актиноидов решение проблемы локализации — делокализация электронов, прежде всего, связано с вопросом о возбуждении электронов и переходом их на вакантный  $d$ -уровень. Этот круг вопросов определяет важность изучения закономерностей в изменении энергий возбуждения в зависимости от порядкового номера элементов.

## 2. Потенциалы ионизации

В работе [11] энергия ионизации  $f$ -электронов была выражена через параметр  $V$ , определяющий начало отсчета, через энергию стабилизации  $f$ -электронов от элемента к элементу,  $E - A$ , а также через энергию спин-орбитального расщепления  $\zeta$  и параметр  $D$ , определенный как линейная комбинация интегралов Слейтера — Кондона<sup>1</sup>:

$$\begin{aligned} q = 1: I_1 &= V + 2\zeta; \quad q = 2: I_2 = V + (E - A) + (8/13)D + 9E^3 + \zeta; \\ q = 3: I_3 &= V + 2(E - A) + (16/13)D + 12E^3 + 1/2\zeta; \\ q = 4: I_4 &= V + 3(E - A) + (24/13)D; \\ q = 5: I_5 &= V + 4(E - A) + (32/13)D - 12E^3 - 1/2\zeta; \end{aligned}$$

<sup>1</sup> В работе [11] приводятся оценки используемых параметров для ионов  $\text{Ln}^{3+}$ :  $E - A \approx 3000 \text{ см}^{-1}$ ,  $D \approx 6500 \text{ см}^{-1}$ , значения  $\zeta$  меняются от 650 до 2950  $\text{см}^{-1}$  при переходе от  $\text{Ce}^{3+}$  к  $\text{Yb}^{3+}$ . При рассмотрении относительного изменения потенциалов ионизации в  $f$ -сериях значения одноэлектронных энергий  $V$  исключаются.

$$\begin{aligned}
q=6: I_6 &= V + 5(E - A) + \left(\frac{40}{13}\right)D - 9E^3 - \zeta; \\
q=7: I_7 &= V + 6(E - A) + \left(\frac{48}{13}\right)D - 2E^3 - 2\zeta; \\
q=8: I_8 &= V + 7(E - A) + \left(\frac{48}{13}\right)D + \frac{3}{2}\zeta, \\
q=9: I_9 &= V + 8(E - A) + \left(\frac{40}{13}\right)D + 9E^3; \\
q=10: I_{10} &= V + 9(E - A) + \left(\frac{32}{13}\right)D + 12E^3 + \frac{1}{2}\zeta; \\
q=11: I_{11} &= V + 10(E - A) + \left(\frac{24}{13}\right)D; \\
q=12: I_{12} &= V + 11(E - A) + \left(\frac{16}{13}\right)D + 21E^3 - \frac{1}{2}\zeta.
\end{aligned}$$

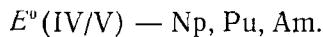
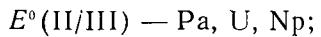
Из этих выражений следует, что

$$\begin{aligned}
(I_1 + I_7) : I_4 &= (I_2 + I_6) : I_4 = (I_3 + I_5) : I_4 = (I_8 + I_{14}) : I_{11} = (I_9 + I_{13}) : I_{11} = \\
&= (I_{10} + I_{12}) : I_{11} = 2,00
\end{aligned}$$

В табл. 2 приведены аналогичные соотношения для двух- и трехзарядных лантаноидов и актиноидов.

### 3. Редокс-потенциалы

Рисунок 4 иллюстрирует периодичность изменения окислительных потенциалов на примере потенциалов  $E^\circ(\text{An}^{2+}/\text{An}^{3+})$ ,  $E^\circ(\text{Ln}^{3+}/\text{Ln}^{4+})$  и  $E^\circ(\text{An}^{4+}/\text{An}^{5+})$ , которые были измерены или рассчитаны. Общие тенденции в изменении потенциалов  $E^\circ(\text{An}^+/ \text{An}^{2+})$ ,  $E^\circ(\text{An}^{2+}/ \text{An}^{3+})$ ... для актиноидов показаны на рис. 5, из которого видно, что номера атомов, соответствующих участку так называемого плато с изменением степени окисления сдвигаются. Например, для актиноидов:



Такой же сдвиг характерен для областей резкого и экстремально резкого изменения свойств в обеих сериях, в лантаноидах и актиноидах.

## IV. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ *f*-ЭЛЕМЕНТОВ

### 1. Гидратированные ионы

Химия водных растворов, учет влияния эффекта гидратации на физические и химические свойства ионов представляет собой широкую и многообразную проблему. Вода является сильным полярным растворителем, в котором сольватируются и анион, и катион, и даже может образовываться гидратированный электрон. Эффекты гидратации лантаноидных и актиноидных ионов изучались в серии работ [15—17]. В ча-

Таблица 2

Изменение потенциалов ионизации лантаноидов (по данным [12]), и актиноидов (по данным [13]), иллюстрирующее правило интервалов [1, 2, 13]

Отношение потенциалов ионизации	$\text{Ln}^{2+}$	$\text{Ln}^{3+}$	$\text{Ln}^{4+}$	$\text{An}^{2+}$	$\text{An}^{3+}$
$(f^1 + f^7) : f^4$	1,99	1,97	1,98	2,065	1,95
$(f^2 + f^6) : f^4$	1,97	1,99	1,99	2,09	2,00
$(f^3 + f^5) : f^4$	1,98	2,02	1,99	2,035	2,00
$(f^8 + f^{14}) : f^{11}$	2,00	1,99	1,99	2,00	1,99
$(f^9 + f^{13}) : f^{11}$	1,99	1,99	1,99	2,045	1,99
$(f^{10} + f^{12}) : f^{11}$	1,99	1,99	1,99	1,99	1,99
$(f^1 + f^7) : (f^2 + f^6)$	1,01	1,02	1,00	0,99	0,97
$(f^2 + f^6) : (f^3 + f^5)$	0,99	1,00	1,01	0,97	1,00
$(f^8 + f^{14}) : (f^8 + f^{13})$	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99
$(f^9 + f^{13}) : (f^{10} + f^{12})$	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00

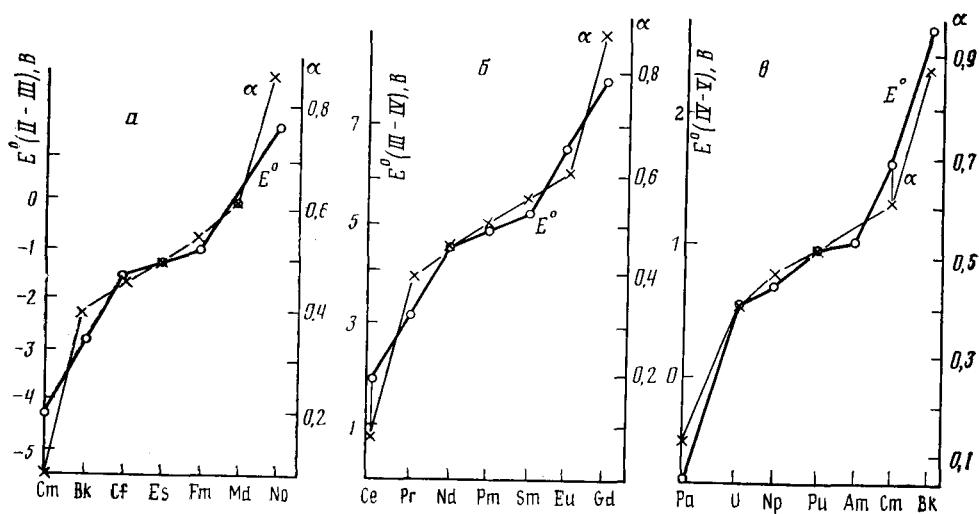


Рис. 4 Периодичность изменения окислительных потенциалов в лантаноидной и актиноидной сериях

стности, были измерены растворимость, проводимость, относительная вязкость, свободные энергии гидратации, константы равновесия водных растворов солей лантаноидов и т. д.

Было показано, что поведение лантаноидных и актиноидных ионов в растворах характеризуется рядом специфических особенностей. Так, в водных растворах зависимость термодинамических и транспортных свойств от числа электронов имеет монотонный характер для легких ионов от La до Nd и тяжелых ионов от Tb до Lu, тогда как для ионов от Pm до Gd эта зависимость носит антибаттый характер. Такое необычное поведение для  $f$ -серий обусловлено природой взаимодействия  $f$ -ионов с молекулами воды и изменением координационного числа лантаноидов с изменением числа электронов иона. Позже такие исследования были проведены и для актиноидных ионов [16]. В работе [18] были выполнены расчеты электронной структуры гидратированных ионов. Все эти исследования (как экспериментальные, так и теоретические) показывают, что химические связи в гидратированных ионах носят частично ковалентный характер, что проявляется в многообразии их

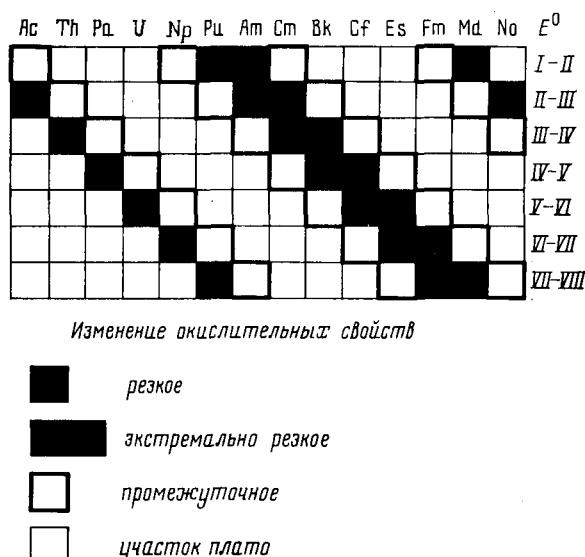


Рис. 5. Диаграмма изменения окислительных свойств актиноидов

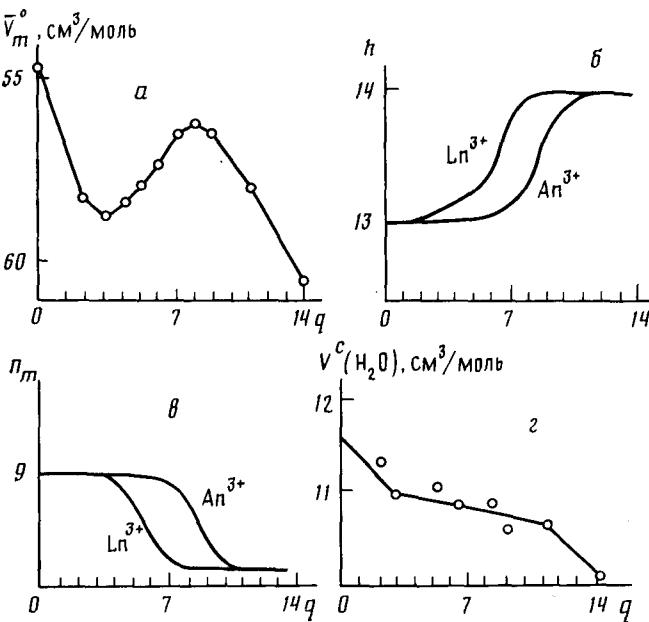


Рис. 6. Три типа зависимости, характеризующие свойства трехзарядных лантаноидных и актиноидных ионов в растворах, в зависимости от числа электронов; *а* — парциальные мольные объемы, *б* — число молекул воды в первой и второй гидратных оболочках, *в* — число молекул воды в первой гидратной оболочке, *г* — средний объем связанный молекулы воды в гидратной оболочке

физико-химических свойств. Выявила важная роль второй координационной сферы в процессе гидратации в разных растворах. Хотя проблема водных растворов лантаноидов и актиноидов сложна и многообразна, некоторые общие полуэмпирические и эмпирические закономерности в структуре гидратированных ионов, а также в термодинамических свойствах, можно считать твердо установленными (рис. 6).

С увеличением числа электронов  $q$  в  $f^q$ -электронных конфигурациях парциальные мольные объемы  $\bar{V}_m^{\circ}$  уменьшаются для легких лантаноидов ( $f^0 \div f^4$ ), увеличиваются для элементов середины серии ( $f^5 \div f^8$ ) и снова уменьшаются для тяжелых лантаноидов ( $f^9 \div f^{14}$ ) (рис. 6, *а*), т. е. имеются три ярко выраженных участка в изменении  $\bar{V}_m^{\circ}$ .

Полное число молекул воды  $h$ , окружающих ион, и число молекул воды  $n_m$  в первой гидратной оболочке меняются антибатно с увеличением числа электронов  $q$  для обеих серий ( $\text{Ln}$  и  $\text{An}$ ). На кривых зависимостей  $h$  и  $n_m$  от  $q$  имеются два плато для легких и тяжелых элементов. Наблюдается перекрестная аналогия для лантаноидов и актиноидов: короткий участок плато для легких лантаноидов и тяжелых актиноидов и длинный участок плато для тяжелых лантаноидов и легких актиноидов (рис. 6, *б* и *в*).

Участки промежуточного изменения  $h$  и  $n_m$  в лантаноидах и актиноидах сдвинуты: у лантаноидов такой участок находится в первой половине серии ( $\text{Pr}, \text{Sm}, \text{Eu}$  и  $\text{Gd}$ ), а у актиноидов — во второй ( $\text{Cm}, \text{Bk}, \text{Cf}$ ) (рис. 6, *б* и *в*).

Средний объем молекул воды в гидратной оболочке (рис. 6, *г*) уменьшается с увеличением числа электронов  $q$ , наблюдается резкое уменьшение объема в начале и конце серии и плато — в середине.

Анализ термодинамических свойств аква-ионов проведен в работе [19]. Энталпия гидратации  $H_h$  для  $\text{Ln}^{3+}$  и  $\text{An}^{3+}$  меняется монотонно и почти линейно вдоль серии за исключением элементов середины серии. Однако составляющие  $H_h$ , а именно энталпия образования аква-ионов  $H(\text{Ln}_{aq}^{3+})$  и катионов  $H(\text{Ln}^{3+}, \text{газ})$  меняются немонотонным образом, причем тенденции их изменения противоположные, что и обус-

ловливают наличие компенсационного эффекта. В результате зависимость  $H_h$  от  $q$  для  $\text{Ln}^{3+}$ ,  $\text{An}^{3+}$  является близкой к линейной. Это позволяет рассчитывать значение величины  $H_h(\text{An}^{3+})$ , используя приближенные формулы, например [20],

$$H_h = \frac{7,32Z^2(\text{An}^{3+})}{R + 0,85},$$

где  $R$  — радиус иона с зарядом  $Z$ , а константа 0,85 характеризует изменение радиуса иона в растворе.

## 2. Галогенидные соединения двух- и трехвалентных лантаноидов и актиноидов

Поскольку галогенидные соединения лантаноидов и актиноидов находят важное практическое применение, их свойства, в первую очередь термодинамические, изучались многими авторами, как экспериментальными [21—24], так и теоретическими методами [25, 26]. Энталпии образования  $\text{LnHal}_3$  определялись масс-спектрометрическим методом, калориметрией растворения и т. д., а также рассчитывались по формуле

$$H_0(\text{MX}, \kappa) = H_0(\text{M}^{Z+}, \text{газ}) + \frac{A}{R_{\text{M}^{Z+}} + R_X} + B,$$

$$H_0(\text{M}^{Z+}, \text{газ}) = H_c(\text{M}) + \sum_{i=1}^3 I_i + \frac{5}{2} ZRT,$$

где  $R_{\text{M}^{Z+}}$  — ионный радиус металла;  $R_X$  — радиус аниона;  $A$  и  $B$  — константы;  $H_c(\text{M})$  — стандартная энталпия сублимации;  $\sum_{i=1}^3 I_i$  — сумма ионизационных энергий; последний член представляет собой изменение энталпии как функции температуры для идеального газа.

В соответствии с данными работ [25, 26] энталпия образования  $\text{LnHal}_3$  зависит от числа  $f$ -электронов немонотонно. Кроме присущих для  $\text{Ln}^{3+}$  особенностей структуры  $f$ -оболочек, проявляющихся в изменении

величин  $H_c, \sum_{i=1}^3 I_i$ . Немонотонный характер зависимости  $H_0(\text{Ln Hal}_3)$  от

числа  $f$ -электронов связан с изменением типа кристаллической структуры. Так, в трифторидах тетрагональный структурный тип  $\text{LaF}_3$  во второй половине серии переходит в гексагонально-тригональный тип  $\alpha\text{-YF}_3$ . При этом меняется координационное число металла: девятый атом фтора по мере увеличения числа электронов  $q$  у иона  $\text{Ln}^{3+}(f^q)$  как бы выталкивается из первой координационной сферы, так, что, например, у  $\text{HoF}_3$  и  $\text{YbF}_3$  межъядерное расстояние  $\text{Ln}—\text{F}$  для одного из девяти атомов фтора удлиняется на 0,20 и 0,34 Å соответственно [27] по сравнению со средним расстоянием  $\text{Ln}—\text{F}$  для других восьми атомов фтора. Этот эффект аналогичен наблюдаемому для аква-ионов, когда число молекул воды в первой координационной сфере меняется от 9 до 8 при переходе от ионов легких к ионам тяжелых элементов.

На всех этапах развития теории соединений трехвалентных  $f$ -элементов открывались все новые и новые примеры химических закономерностей. Однако в этих закономерностях прослеживалась некоторая общая черта, а именно монотонное изменение свойств для легких и тяжелых элементов, и аномальное — для промежуточных. В зависимости от типа лигандов участок аномальной зависимости может включать большее или меньшее число элементов, однако, для этих элементов всегда происходит изменение координационных чисел, межъядерных расстояний, структурного типа и т. д.

$H_p (\text{LnHal}_2)$ , кДж/моль

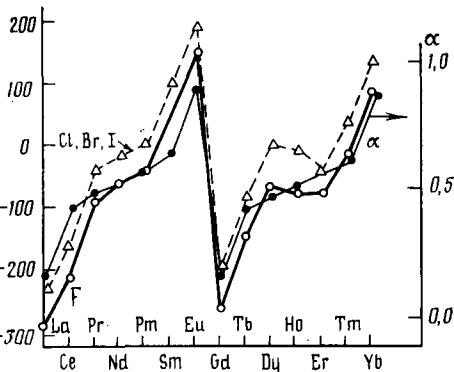


Рис. 7

Рис. 7. Зависимость параметра  $\alpha$  и свободных энталпий разложения ( $H_p$ ), соответствующих реакции  $\text{LnHal}_2 \rightarrow \frac{1}{3}\text{Ln} + \frac{2}{3}\text{LnHal}_3$ , от порядкового номера элемента

Рис. 8. Зависимость стандартных энталпий разложения ( $H_p$ ), соответствующих реакции  $\text{AnHal}_2 \rightarrow \frac{1}{3}\text{An} + \frac{2}{3}\text{AnHal}_3$ , от порядкового номера элемента

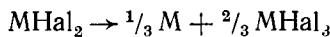
Наличие трех участков в изменении кристаллохимических свойств находит свое отражение в температурах плавления  $T_p$ , энталпиях растворения. Например, установлено, что по значениям  $T_p$  соединения  $\text{LnF}_3$  можно разделить на тяжелые  $\text{Dy} \div \text{Lu}$ , легкие  $\text{La} \div \text{Nd}$  и промежуточные  $\text{Nd} \div \text{Dy}$  [28].

Разность между решеточной энталпией кристаллических соединений  $H_k$  и энталпией гидратации ионных компонент определяет энталпию растворения  $H_p$ . Для  $\text{LnHal}_3$  [21] изменение структурного типа, например  $\text{EuF}_3 \rightarrow \text{GdF}_3$  или  $\text{GdCl}_3 \rightarrow \text{TbCl}_3$ , обусловливает аномальное изменение  $H_p$ .

Экспериментальные значения  $H_k$  известны для хлоридов актиноидов середины серии [21]: для  $\text{UF}_3$   $H_k = -1502$  кДж/моль, для  $\text{PuF}_3$   $H_k = -1586$  кДж/моль; для хлоридов урана, плутония, америция и кюрия соответствующие величины равны  $-866$ ,  $-960$ ,  $-978$  и  $-974$  кДж/моль; для бромидов урана, нептуния, плутония  $H_k = -699$ ,  $-730$  и  $-793$  кДж/моль, а для иодидов этих металлов  $H_k = -467$ ,  $-513$  и  $-580$  кДж/моль соответственно. Методом калориметрии растворения были измерены стандартные энталпии образования  $\text{CsSmCl}_3$ ,  $\text{CsTmCl}_3$ ,  $\text{CsYbCl}_3$  [29]. Два последних соединения имеют идеальную структуру перовскита, а  $\text{CsSmCl}_3$  и  $\text{CsEuCl}_3$  — искаженную. Экспериментальные значения  $H_0$  для синтезированных соединений  $\text{CsLnCl}_3$  и рассчитанные для  $\text{CsNdCl}_3$  и  $\text{CsDyCl}_3$  коррелируют с соответствующими значениями для  $\text{LnCl}_3$ :

$\text{Ln}$ в $\text{CsLnCl}_3$	$\text{Nd}$	$\text{Sm}$	$\text{Dy}$	$\text{Tm}$	$\text{Yb}$
$H_0$ , кДж/моль	-1124	-1230	-1165	-1194	-1285

Используя стандартные энталпии образования соответствующих соединений  $\text{LnHal}_2$  и  $\text{LaHal}_3$ , а также  $\text{AnHal}_2$  и  $\text{AnHal}_3$ , можно рассчитать стандартные энталпии диспропорционирования для реакций



где  $\text{M} = \text{Ln}$  или  $\text{An}$ . Основной величиной, определяющей характер изменения энталпий разложения от порядкового номера, является не сумма потенциалов ионизации, как это имеет место для энталпий образования, а разность сумм потенциалов ионизации, т. е. третий потенциал ионизации. Это приводит к периодическому изменению значений энталпий разложения в соответствии с периодическим изменением потен-

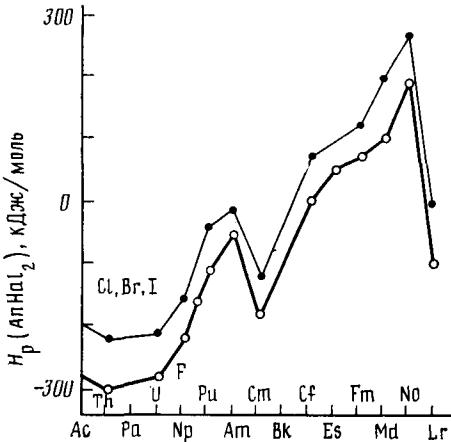


Рис. 8

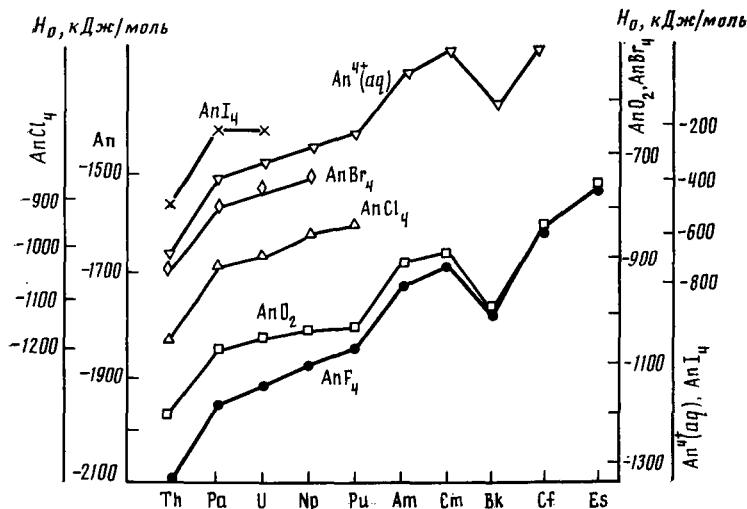


Рис. 9. Зависимость стандартных энталпий образования от порядкового номера элемента

циалов ионизации и параметра  $\alpha$ . В результате получается характерная зависимость энталпий разложения (рис. 7 и 8) от числа электронов.

### 3. Галогенидные соединения четырехвалентных лантаноидов и актиноидов

Экспериментальные исследования термодинамических характеристик тетрафторидов ограничиваются масс-спектральным анализом  $TbF_4$ ,  $CeF_4$ , тензиметрическими измерениями  $CeF_4$ ,  $PrF_4$  и  $TbF_4$  и калориметрическими измерениями  $CeF_4$  и  $TbF_4$  в смеси  $HCl+H_3BO_3$  [24]. Экспериментальные значения  $H_0(LnF_4)$  имеют большой разброс.

Термодинамические свойства тетрагалогенидов актиноидов  $ThF_4$ ,  $PaF_4$ ,  $UF_4$ ,  $NpF_4$ ,  $PuF_4$ ,  $AmF_4$  были изучены экспериментально [21]. Однако даже для тетрафторида тория измеренные в 14 работах стандартные энталпии образования дают разброс в значениях около 36 кДж/моль. На рис. 9 приведена зависимость измеренных и рассчитанных энталпий образования тетрагалогенидов актиноидов в растворе, от числа  $f$ -электронов. Для сравнения указаны также данные для  $AnO_2$  и  $An^{4+}(aq)$  [21]. Обращает на себя внимание наличие ярко выраженного плато для  $Pa(f^1)$ ,  $U(f^2)$ ,  $Np(f^3)$ ,  $Pu(f^4)$  и резкое изменение энталпий образования при переходе от  $Th(f^0)$  к  $Pa(f^1)$  и от  $Pu(f^4)$  к  $Am(f^5)$  в первой половине серии. Такие же особенности наблюдаются и для лантаноидных соединений.

Значения энталпии разложения тетрагалогенидов



определяются разностью

$$\sum_{i=1}^4 I_i - \sum_{i=1}^3 I_i.$$

Поэтому для них также справедливо сформулированное выше правило интервалов.

### 4. Оксиды и халькогениды

Из лантаноидных монооксидов охарактеризованы  $EuO$  и примесный  $YbO$ ; в монооксидах  $LaO$ ,  $CeO$ ,  $PrO$ ,  $NdO$  и  $SmO$  два валентных электрона от лантаноидного атома используются для образования химиче-

ской связи, а третий — для формирования зоны проводимости. Известны монооксиды Th, U, Np, Pu, Am, которые могут образовываться на поверхности металлов. Монооксид PuO получают также восстановлением диоксида PuO<sub>2</sub> при помощи Ru и C; AmO образуется при взаимодействии Am с HgO или в газовой фазе. Стандартные энталпии образования LnO и AnO рассчитаны в работах [25, 26].

Для некоторых лантаноидов, находящихся в двухвалентном состоянии, например La, Ce, Gd и Lu, одноконфигурационное приближение является недостаточным и надо учитывать несколько электронных конфигураций с участием *d*- или *s*-орбиталей:  $f^q + f^{q-1}d + f^{q-1}s \dots$ . В этом случае правило интервалов для реакций диспропорционирования  $MO \rightarrow \frac{1}{3}M - \frac{2}{3}MO_{1,5}$  не должно выполняться. Если же в двухвалентном состоянии электронная конфигурация лантаноида  $f^q$  является устойчивой, то правило интервалов выполняется.

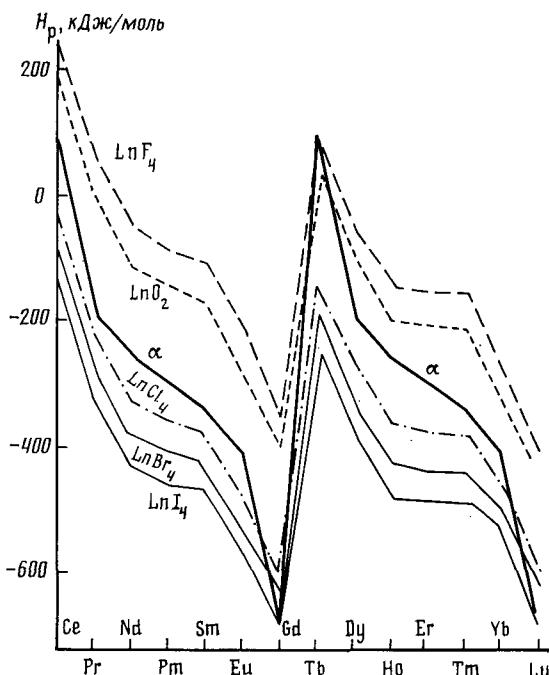


Рис. 10. Зависимость стандартных энталпий разложения, соответствующих реакции  $LnX_4 \rightarrow X + LnX_3$ , от порядкового номера Ln

На рис. 10 стандартные энталпии разложения  $LnO_2 \rightarrow \frac{1}{2}O + LnO_{1,5}$  сопоставлены с соответствующими значениями для  $LnHal_4$ . Снова обнаруживается характерная периодичность изменения этих величин в зависимости от числа электронов. Независимо от лигандов для всех соединений четырехвалентных лантаноидов и актиноидов стандартные энталпии разложения меняются в соответствии с теоретической зависимостью  $\alpha$  от  $q$ . Эта периодичность должна наблюдаться и для более высоких степеней окисления, например для  $An_2O_5$ , ( $An=Pa, U, Np, Pu, \dots$ ), где ряд включает гипотетические соединения.

В случае сульфидов и пникидов лантаноидов и актиноидов в соответствии с результатами расчетов стандартных энталпий образования  $MS$ ,  $MS_{1,5}$ ,  $MS_2$  и  $MAs$ , где  $M=Ln$ ,  $An$  [25, 26], наблюдаются такие же тенденции изменения этих величин с ростом атомного номера, как и для соответствующих оксидов, т. е. для систем  $MO$  и  $MS$ ,  $MO_{1,5}$  и  $MS_{1,5}$ ,  $MO_2$  и  $MS_2$ . Аналогия проявляется и в зависимостях стандартных энталпий разложения на металл и соответствующий сульфид от числа электронов.

## V. МЕТАЛЛЫ *p*- И *f*-СЕРИЙ И ИНТЕРМЕТАЛЛИДЫ

### 1. Кристаллические структуры и электронные конфигурации

За последние годы выполнены фундаментальные исследования в области лантаноидных и актиноидных металлов. Полученные результаты отражены в обзорах [30—35]. В этих работах большое внимание уделяется обсуждению роли  $4f$ - и  $5f$ -электронов в образовании металлической связи. Многие вопросы были решены, хотя до сих пор нет ответа на основной вопрос — о реальных электронных конфигурациях атомов в металлах и валентности некоторых актиноидов в металлах.

В соответствии с основной идеологией обзора — проследить за закономерностью изменения различных свойств лантаноидов, актиноидов и их соединений и сопоставить их с другими сериями элементов — эта же задача ставится и для *d*- и *f*-металлов.

В лантаноидной серии все металлы являются трехвалентными, за исключением Eu и Yb, а в актиноидной серии — тяжелые элементы в металлическом состоянии двухвалентны, среди легких актиноидов есть четырехвалентные металлы, промежуточные элементы трехвалентны. В актиноидной серии на периодичность изменения свойств, обусловленную структурой  $5f$ -оболочки, будут накладываться аномальные эффекты, связанные с изменением валентности.

Для легких актиноидных металлов (до плутония) реализуются низкосимметричные кристаллические структуры; у плутония в области температур от 298 до 913 К существует шесть разных фаз. Искаженные и сложные структуры, как правило, образуются, если  $5f$ -электроны участвуют в формировании металлической зоны. Кристаллические структуры для тяжелых металлов напоминают структуры для лантаноидных металлов. Кристаллические структуры легких и тяжелых актиноидов различаются. Наибольшее число фаз приходится на металлы середины серии.

Тип кристаллической структуры зависит от энергии возбуждения из электронных конфигураций основного состояния в близколежащие по энергии возбужденные состояния. Так, в лантаноидной серии, где  $4f$ -электроны остаются практически несвязывающими, тип кристаллических структур определяется валентными *d*- и *s*-электронами, т. е. электронными конфигурациями:  $f^q ds^2$ ,  $f^q d^2 s$ ,  $f^q d s p$ ,  $f^{q+1} s^2$ ,  $f^{q+1} d s$ ,  $f^{q+1} s p$ . Отмечалось, что если нейтральный атом имеет электронную конфигурацию  $f^q ds^2$  [33], то в металле с двойной гексагональной структурой его электронная конфигурация изменяется от  $f^q d^{1,3} s p^{0,7}$  до  $f^q d^{0,5} s p^{1,1}$ . Если в свободном состоянии атом имеет электронную конфигурацию  $f^{q+1} s^2$ , то в металле с двойной гексагональной структурой она изменяется от  $f^{q+1} d^{0,3} s p^{0,7}$  до  $f^{q+1} s p$ .

### 2. Температуры плавления актиноидных металлов

Изменение температуры плавления  $T_p$  в ряду актиноидных металлов отражает их сложную электронную структуру. При переходе от металлического тория к эйнштейнию  $T_p$  меняется от 2023 до 1133 К. Даже для металлов, имеющих делокализованные  $5f$ -электроны, таких как Ra, U, Np, Pu, температура плавления изменяется от 1840 до 913 К. Зависимость  $T_p$  от порядкового номера элемента показана на рис. 11. При высоких температурах, близких к соответствующим точкам плавления, тяжелые металлы (от Am до Es) имеют гранецентрированную кубическую структуру, а легкие актиноиды (от Th до Np) — объемно-центрированную кубическую структуру.

Температура плавления  $T_p$  металлов зависит от порядкового номера элемента. Она уменьшается при переходе от Th к Np и Pu, увеличивается при переходе от Pu к Am, а затем монотонно уменьшается при переходе от Cm к Fm. Имеется корреляция между значениями  $T_p$  и орбитальными квантовыми числами  $L_q$  нормальных термов актиноидных ионов: Th( $f^0$ ), Np( $f^3$ ), Pu( $f^4$ ), Am( $f^6$ ), Cm( $f^7$ ), Bk( $f^8$ ) (рис. 12). Эти электронные конфигурации соответствуют четырехвалентным состояниям

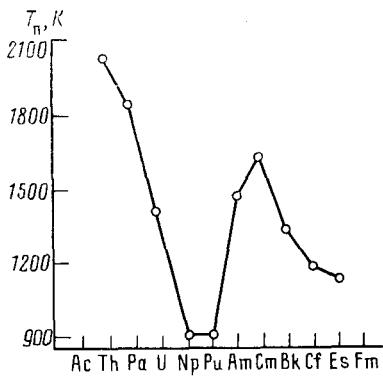


Рис. 11

Рис. 11. Зависимость температуры плавления актиноидных металлов от порядкового номера

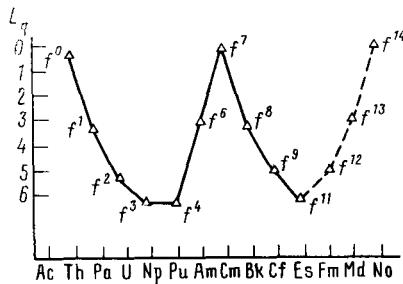


Рис. 12

Рис. 12. Изменение орбитальных квантовых чисел  $L_q$  нормальных термов актиноидных ионов в зависимости от  $q$

для легких актиноидов (от Th до Pu), трехвалентным для элементов середины ряда (от Bk до Am) и двухвалентным — для тяжелых актиноидов (от Es до No).

Значения заселенности валентных орбиталей в металлах являются дробными. По-видимому, эти величины для  $5f$ -орбиталей больше указанных выше. На основании рис. 12 можно с уверенностью констатировать, что влияние электронных конфигураций  $\text{Th}(f^0)$ ,  $\text{Np}(f^3)$ ,  $\text{Pu}(f^4)$ ,  $\text{Am}(f^6)$ ,  $\text{Cm}(f^7)$ ,  $\text{Bk}(f^8)$  на формирование электронной структуры атомов в металлах является существенным.

### 3. Длины связей в металлах и атомные объемы

Длины связей в металлах являются фундаментальными характеристиками и определяют многие их свойства — атомные объемы, ширину зон, прочность связей и т. д. В работе [31] сопоставлены атомные радиусы в металлах  $d$ -серий и актиноидов в зависимости от порядкового номера металла. Для металлов  $3d$ -серий эта зависимость близка к параболической; в ней проявляется наличие дабл-дабл эффекта, подобно тому, как это имеет место для ионных радиусов различных соединений этих элементов. В случае металлов  $3d$ -серии этот эффект проявляется более четко по сравнению с металлами  $4d$ - и  $5d$ -серий, поскольку  $3d$ -электроны носят более локализованный характер.

Близкая к параболической зависимость металлических радиусов от атомного номера обусловливает такое же поведение атомных объемов металлов  $d$ -серий.

Лантаноидам Eu и Yb соответствуют аномальные значения атомных объемов. Это связано с тем, что Eu и Yb являются двухвалентными. На основании аналогичной зависимости атомных объемов актиноидных металлов в работе [35] сделан вывод, что легкие актиноиды (от Th до Pu) являются четырехвалентными.

### 4. Энергии когезии

#### а) Металлы $d$ -серий

Зависимость энергии когезии  $E_k$  для металлов  $3d$ -серии [35] описывается кривой, близкой к параболической с минимумом в середине серии. Параболическая зависимость нарушается для металлического марганца, хотя для аналогов марганца — технеция и рения — заметных аномалий не наблюдается.

Что касается металлов  $3d$ -серии, то Ca, Ni, Cu имеют гранецентрированную кубическую структуру; Sc, Ti, Co — двойную гексагональную

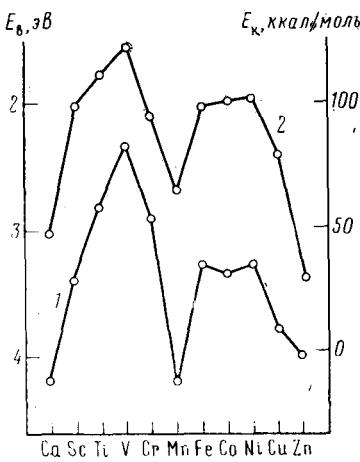


Рис. 13

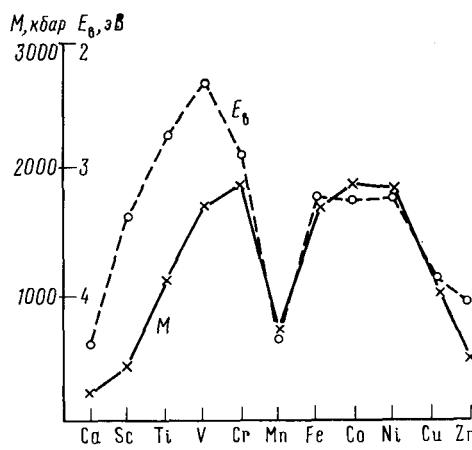


Рис. 14

Рис. 13. Корреляция между энергией когезии металлов и суммой энергий возбуждения из электронной конфигурации основного состояния  $d^9s^2$ (Ca, Sc, Ti, V, Mn, Fe, Co, Ni, Zn),  $d^9s$ (Cr, Cu) в электронные конфигурации  $d^9sp$  и  $d^9s$ . Для каждой возбужденной электронной конфигурации используется нижний по энергии мультиплет

Рис. 14. Корреляция между модулем сжатия ( $M$ ) для металлов 3d-серии и энергиями возбуждения ( $E_b$ ) в гибридное состояние

структур; V, Cr, Fe — объемноцентрированную кубическую структуру; а у металлического марганца сложная кристаллическая структура с несколькими неэквивалентными атомами в ячейке. Металлы 4d-серии имеют различные кристаллические структуры: Sr, Rh, Pd, Ag — гранецентрированную кубическую структуру; Ru, Cd — двойную гексагональную структуру; Nb и Mo — объемноцентрированную кубическую структуру. В таких кристаллах атомам металла соответствуют электронные конфигурации  $d^{9-x}sp^x$  и  $d^9s$ , причем в случае двойной гексагональной структуры вклад  $p$ -орбиталей более значителен по сравнению с гране- или объемноцентрированными кубическими структурами.

Используя спектроскопические данные [5], можно оценить сумму энергий возбуждения из электронных конфигураций  $3d^94s^2$  основного состояния нейтральных атомов — Sc, Ti, V, Mn, Fe, Co, Ni — в электронные конфигурации  $3d^{9+1}4s$  и  $3d^{9+1}4s4p$ . Так как в основном состоянии атомы Cr и Cu имеют электронные конфигурации  $d^5s$  и  $d^{10}s$  соответственно, то для них можно учитывать только возбуждение в электронные конфигурации  $d^5p$  и  $d^{10}p$ . Для атома кальция учитывалась сумма энергий возбуждения  $4s^2 \rightarrow 4s4p + 4s3d$ , а для атома цинка — лишь энергия одного возбуждения  $4s^2 \rightarrow 4s4p$ .

Очевидно, что чем больше энергия возбуждения ( $E_b$ ), соответствующая электронной конфигурации данного типа кристаллической решетки, тем меньше энергия когезии, т. е. между этими величинами есть обратная связь. Сумма энергий возбуждения полностью отражает энергии когезии металлов 3d-серии (рис. 13). Наличие участка плато на графике, определяющем зависимость  $E_b$  от порядкового номера для металлических Fe, Co и Ni (рис. 13) обусловлено противоположными тенденциями в изменении энергий возбуждения для свободных атомов. Рассмотрим значения энергий возбуждения из электронных конфигураций основного состояния  $d^9s^2$  — Fe( $d^6s^2, ^5D$ ); Co( $d^7s^2, ^1F$ ); Ni( $d^8s^2, ^3F$ ) в электронные конфигурации  $d^{9+1}s$  и  $d^9sp$ . Эти значения (в эВ) вместе с электронными конфигурациями и их термами показаны ниже:

	$3d^{9+1}4s$	$3d^94s4p$
Fe ( $d^6s^2; ^5D$ ):	2,4 ( ${}^5F_5$ );	0,86 ( ${}^5D_5$ )
Co ( $d^7s^2, ^1F$ ):	2,93 ( ${}^4F_{7/2}$ );	0,43 ( ${}^6F_{11/2}$ )
Ni ( $d^8s^2, ^3F$ ):	3,44 ( ${}^3D_4$ );	0,03 ( ${}^5D_4$ )

Сумма этих величин мало отличается, что приводит к близким значениям энергии возбуждения для атомов и примерно одинаковой энергии когезии для этих металлов. Таким образом, свойства свободных атомов хорошо коррелируют со свойствами металлов: это относится и к энергиям когезии, и к модулям сжатия металлов (рис. 14). Можно заключить, что существует зависимость, близкая к линейной между соответствующими энергиями возбуждения и энергиями когезии или модулями сжатия.

### б) Актиноидные металлы

Зависимость  $E_k$  для актиноидных металлов от энергий возбуждения исследовалась в работах [33—36]. Учитывались энергии возбуждения [7, 8]  $f^q s^2 \rightarrow f^{q-1} ds^2$  и  $f^{q-1} ds^2 \rightarrow f^{q-2} d^2 s^2$  при переходе из двухвалентного в трехвалентное, а затем в четырехвалентное состояние. На основе такого подхода был сделан вывод [36], что Am, Cm, Bk являются трехвалентными. Валентность Cf носит промежуточный характер между двумя и тремя, а тяжелые актиноидные металлы, начиная с эйнштейния, являются двухвалентными. Для металлических Nr и Pu картина более сложная и неоднозначная. Из оценок энергий возбуждения  $f^{q-1} ds^2 \rightarrow f^{q-2} d^2 s^2$  следует, что Nr и Pu в металлическом состоянии, по-видимому, трехвалентные, а из оценок атомных объемов и других свойств следует, что они четырехвалентные.

Если у легких актиноидов (от тория до плутония) учитывать энергию возбуждения в формально четырехвалентные состояния, сопровождающиеся распариванием  $7s^2$  электронной пары,  $f^{q-2} d^3 s$  и  $f^{q-2} d^2 sp$ , то характер изменения энергии возбуждения для Nr, Pu, Am не будет отражать даже тенденцию в изменении  $E_k$ . Если же предположить, что гибридные функции в металлическом состоянии являются сложными и формируются из нескольких электронных конфигураций:  $f^{q-1} d^2 s + f^{q-1} dsp + f^{q-2} d^3 s + f^{q-2} d^2 sp$ , причем вклад двух последних электронных конфигураций небольшой, то удается правильно описать не только качественно, но и количественно зависимость  $E_k$  от энергии возбуждения. Во второй половине серии значения энергии когезии коррелируют с энергиями возбуждения как в двух-, так и в трехвалентное состояние. Если предположить, что в металлическом состоянии Bk и Cf трехвалентны, а начиная с эйнштейния все актиноиды двухвалентны, снова получится противоречие с экспериментальными данными по энергиям когезии металлов этих элементов. У атома берклия энергия возбуждения в формальные двух-, и трехвалентные состояния примерно одинаковы. Поэтому металлическому состоянию соответствует, по-видимому, несколько электронных конфигураций:  $f^8 d^2 s$ ,  $f^8 dsp$ ,  $f^8 sp$ .

Можно утверждать, что для тяжелых актиноидных металлов переход от Cm(III) к No(II) происходит постепенно. В заключение этой части можно отметить, что при интерпретации свойств актиноидов нельзя учитывать только одну электронную конфигурацию для каждого состояния валентности: для An(II) —  $f^q s^2$ ; для An(III) —  $f^{q-1} ds^2$ ; для An(IV) —  $f^{q-2} d^2 s^2$ , с целочисленными значениями заселеностей  $f$ - и  $d$ - и  $s$ -орбиталей. При переходе от Th к Pu происходит увеличение энергий возбуждения в электронные конфигурации  $f^{q-2} d^3 s$ ,  $f^{q-2} d^2 sp$ ,  $f^{q-2} d^2 s^2$ , что служит указанием на уменьшение их вклада в суммарную электронную конфигурацию в металлах. Аналогично и во второй половине серии происходит постепенное уменьшение вклада электронных конфигураций  $f^{q-1} d^2 s$  и  $f^{q-1} ds^2$  в электронные конфигурации металлов, а вклады от  $f^q sp$ ,  $f^q sd$ -электронных конфигураций увеличиваются.

### в) Лантаноидные металлы

В зависимости энергии когезии лантаноидных металлов от атомного номера более чем в каких-либо других свойствах, отражается периодичность, имеющаяся в свойствах свободных атомов. На рис. 15 показана зависимость энергий возбуждения из электронной конфигурации основ-

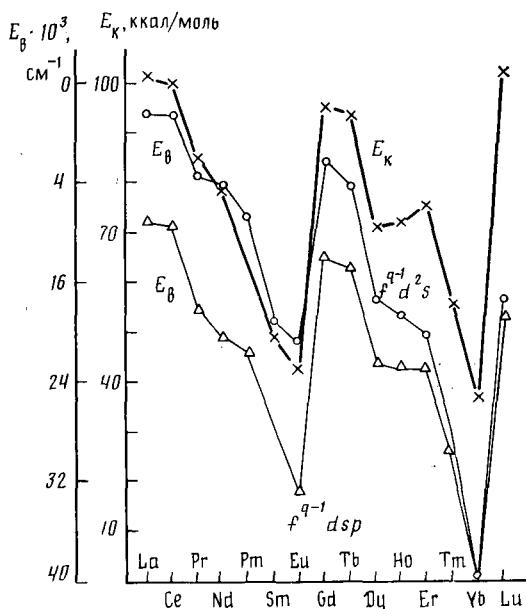


Рис. 15

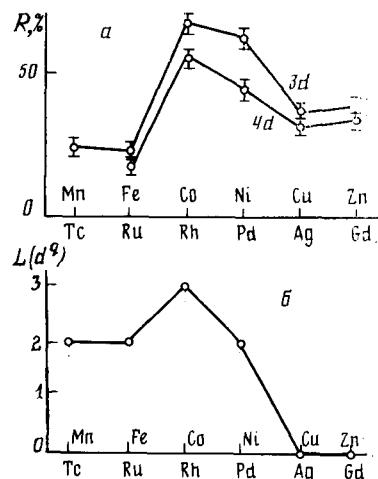


Рис. 16

Рис. 15. Зависимости энергий возбуждения из электронной конфигурации  $f^9s^2$  в электронные конфигурации  $f^{q-1}d^2s$  и  $f^{q-1}dsp$  от порядкового номера элемента. В первом случае для Eu использованы конфигурации  $f^7ds + f^2d^2$ , для Yb —  $f^{14}ds + f^{14}d^2$ ; во втором для Eu —  $f^7p^2 + f^7sp$ ,  $f^7dp + f^7ds$  и для Yb —  $f^{14}ds + f^{14}dp$ . Из рисунка видно, что существует корреляция между энергиями возбуждения и когезии  $E_K$

Рис. 16. Области измерения состава ( $R$ ) для интерметаллических соединений с металлами  $M$  (а) и зависимость квантовых чисел  $L$  для электронных конфигураций атомов  $M$  (б) в металлах ( $d^q s^x p^y$ ) от порядкового номера  $M$

ного состояния  $f^9s^2$  в электронные конфигурации  $f^{q-1}d^2s$  и  $f^{q-1}dsp$  для всех элементов, кроме Eu и Yb, для которых использовались энергии возбуждения в двухвалентные состояния [4]. Наблюдается удивительное подобие в изменении энергий когезии и энергий возбуждения в зависимости от атомного номера.

Сопоставляя энергии когезии для металлов  $d$ -серий, лантаноидов и актиноидов, можно отметить, что атомный фактор сохраняется более всего для металлов  $3d$ -серий и лантаноидов, в соответствии с тем, что  $4f$ -электроны имеют более локализованный характер по сравнению с  $5f$ -электронами, а  $3d$  — по сравнению с  $4d$ - и  $5d$ -электронами.

## 5. Интерметаллические соединения лантаноидов

Лантаноиды образуют многочисленный по составу класс соединений с металлами  $s$ -,  $p$ - и  $d$ -серий, на примере которых можно проследить закономерности в изменении их свойств. К числу наиболее распространенных соединений лантаноидов с металлами можно отнести следующие соединения:  $\text{Ln}_3\text{M}$ ,  $\text{Ln}_5\text{M}_2$ ,  $\text{Ln}_7\text{M}_5$ ,  $\text{Ln}_9\text{M}_{11}$ ,  $\text{Ln}_{12}\text{M}_{11}$ ,  $\text{Ln}_2\text{M}$ ,  $\text{Ln}_2\text{M}_{17}$ ,  $\text{Ln}_5\text{M}_3$ ,  $\text{Ln}_3\text{M}_2$ ,  $\text{Ln}_4\text{M}_3$ ,  $\text{Ln}_5\text{M}_4$ ,  $\text{Ln}_{11}\text{M}_{10}$ ,  $\text{LnM}$ ,  $\text{Ln}_3\text{M}_{41}$ ,  $\text{Ln}_6\text{M}_7$ ,  $\text{Ln}_3\text{M}_4$ ,  $\text{Ln}_7\text{M}_{10}$ ,  $\text{Ln}_3\text{M}_5$ ,  $\text{LnM}_2$ ,  $\text{LnM}_3$ ,  $\text{Ln}_2\text{M}_7$ ,  $\text{Ln}_{14}\text{M}_{51}$ ,  $\text{Ln}_3\text{M}_{11}$ ,  $\text{Ln}_3\text{M}_{19}$ ,  $\text{Ln}_6\text{M}_{23}$ ,  $\text{Ln}_3\text{M}_{22}$ ,  $\text{LnM}_4$ ,  $\text{Ln}_4\text{M}_{17}$ ,  $\text{Ln}_5\text{M}_{22}$ ,  $\text{Ln}_{13}\text{M}_{58}$ ,  $\text{Ln}_5\text{M}_{24}$ ,  $\text{LnM}_5$ ,  $\text{LnM}_6$ ,  $\text{LnM}_7$ ,  $\text{LnM}_{11}$ ,  $\text{LnM}_{13}$ ,  $\text{LnM}_{66}$  и т. д. Относительное содержание Ln в двухкомпонентных соединениях ограничено. По-видимому, наивысшее содержание Ln в них достигается в  $\text{Ln}_3\text{M}$ . Состав наиболее простых соединений для каждой из систем меняется закономерно. Для элементов Mn, Tc, Re и Fe такие соединения имеют вид  $\text{LnM}_2$ ; для других переходных металлов —  $\text{Ln}_3\text{M}$ ; элементы IB и IIB групп (за исключением Au) образуют соединения  $\text{LnM}$ , тогда как в случае элементов IIIA, IVA и VA групп снова существуют системы  $\text{Ln}_3\text{M}$ . В этом проявляется определенная периодичность соста-

ва. Наиболее разнообразными по составу относительно М являются соединения лантаноидов с элементами IIIB группы, тогда как для элементов от Al до Bi характерны, в основном, соединения  $\text{LnM}_3$ . Богатые по составу соединения дает бор.

Состав соединений определяется, в основном, электронной структурой М, т. е. числом  $d$ -,  $s$ - и  $p$ -электронов у М. Все соединения лантаноидов делятся на три группы, в зависимости от электронной структуры М: 1) соединения с переходными элементами, 2) соединения с элементами IB и IIB групп (за исключением Au), 3) все остальные соединения. Если область изменения состава ( $R$ ) соединений по М определить

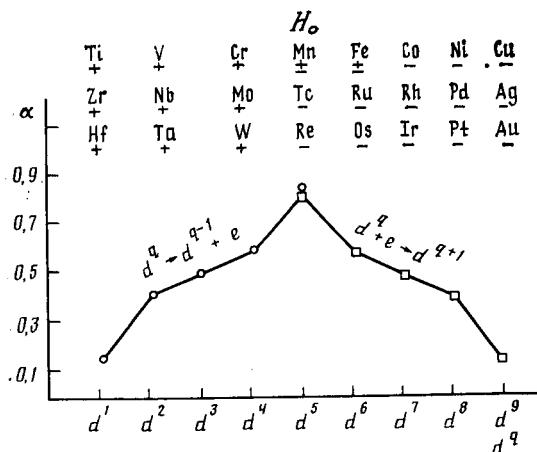


Рис. 17. Зависимость  $\alpha$  от  $q$ , показывающая, что наиболее стабильные соединения 3d-металлов с лантаноидами должны образовываться с тяжелыми 3d-металлами. На верху показаны знаки теплот образования в соединениях  $\text{LnM}$

как разность  $R = R_v - R_n$ , где  $R_v$  и  $R_n$  — верхнее и нижнее процентное содержание М в наиболее богатом и наиболее бедном по М соединениях, то экстремальное значение  $R$  достигается в середине второй половины серии  $d$ -элементов (рис. 16). В этом проявляется особенность  $d$ -оболочек, заполненных на  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{3}{4}$  и 1, т. е. значения  $R$  должны качественно коррелировать со значениями квантовых чисел  $L_q$  для нормальных термов и  $d^q$ -электронных конфигураций, соответствующих гибридизации атомов в чистых металлах: Mn, Tc( $d^6s$ ); Fe, Ru( $d^{6-x}p$ ); Co, Rh( $d^{8-x}sp^x$ ); Ni, Pd( $d^9s$ ); Cu, Ag( $d^{10-x}sp^x$ ); Zn, Cd( $d^{10}sp$ )).

Кривая, описывающая процентное содержание соединений  $\text{LnM}$  по отношению к общему числу соединений в зависимости от процентного содержания М в данном типе соединений имеет колоколообразную форму (в вершине колокола находятся соединения  $\text{LnM}_2$  — наиболее распространенный класс соединений). Число соединений данного состава увеличивается в последовательности:  $\text{Ln}_3\text{M}_3 < \text{LnM}_3 < \text{LnM} < \text{LnM}_2$ . При взаимодействии металлов 5d-серии и лантаноидов наибольшее связывание достигается с  $d$ -элементами второй половины серии. При взаимодействии с элементами первой половины 3d-серии лантаноиды должны были бы восстановливаться, а с элементами второй — окисляться. Соответственно 3d-элементы в первой половине серии окисляются, во второй — восстанавливаются. Значения  $\alpha = [2L_{q+1} + 1][2L_{q+1} + 2L_q + 2]^{-1}$  для первой половины серии и  $\alpha = [2L_{q-1} + 1][2L_{q-1} + 2L_q + 2]^{-1}$  для второй, в зависимости от  $q$  определяют тенденции окислению при переходе от  $d^5$ - к  $d^1$ -электронной конфигурации и к восстановлению при переходе от  $d^5$ - к  $d^9$ -конфигурации. На рис. 17 эти тенденции отражены схематично; кроме того, там приведены знаки теплот образования интерметаллических соединений  $H_0$ . Для всех  $d$ -элементов использована электронная конфигурация  $d^5s^2$ .

Тяжелые  $d$ -элементы выступают в качестве акцепторов электронов  $\text{Ln}^{\delta+}\text{M}^{\delta-}$ , причем акцепторные свойства усиливаются к концу серии (рис. 17). Легкие  $d$ -элементы должны были бы являться донорами электронов,  $\text{Ln}^{\delta-}\text{M}^{\delta+}$ , причем донорные свойства должны были бы возрастать от середины серии к ее началу. Поэтому, обладая небольшим сродством

к электрону, лантаноиды не склонны образовывать интерметаллических двухкомпонентных соединений с легкими *d*-элементами. Отметим, что в середине серии знак теплот образования не всегда определен.

\* \* \*

В обзоре проанализировано наличие общих закономерностей в изменении окислительно-восстановительных свойств лантаноидов, актиноидов и элементов *d*-серий. Природа этого явления лежит в специфике электростатического взаимодействия *d*- или *f*-электронов. Оно приводит к характерному изменению свойств с ростом числа электронов: резкое—замедленное—резкое изменение в каждой половине серии и экстремально—резкое при переходе от одной половины серии к другой.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Спицын В. Н., Ионова Г. В.//Докл. АН СССР. 1985. Т. 285. С. 399—402.
2. Ionova G. V., Spitsyn V. I.//1st Intern. Sympos. on rare earth spectroscopy (Wroclaw, Poland, 1984): Proc. World Sci. Publ., 1985. Р. 21.
3. Ионова Г. В., Спицын В. Н.//Электронная динамика и зарядово-упорядоченные кристаллы: Тез. докл. II Всесоюз. совещ. Черноголовка, 1985. М.: ИФХ АН СССР, 1985. С. 45—72.
4. Ионова Г. В., Спицын В. Н. Эффективные заряды в соединениях актиноидов. М.: Наука, 1988. 270 с.
5. Moore C. E.//Atomic energy levels. N. Y.: National Bureau Standards, 1958. 310 р.
6. Fred M., Blaise J.//The chemistry of the actinides elements/Eds J. J. Katz, J. T. Seaborg, L. R. Morss. L.; N. Y.: Chapman and Hall, 1986. Р. 1—102.
7. Brewer L.//J. Opt. Soc. Amer. 1971. V. 61. P. 1101—1111.
8. Brewer L.//Ibid. 1971. V. 61. P. 1666—1681.
9. Ионова Г. В., Першина В. Г., Спицын В. И. Электронное строение актинидов. М.: Наука, 1986. 286 с.
10. Ионова Г. В., Спицын В. И.//Радиохимия. 1978. Т. 20. № 2. С. 196—215.
11. Jorgensen K.//Handbook on the physics and chemistry of rare earths/Eds K. A. Gschneidner, L. Eyring, jr. Amsterdam: Elsevier, 1979. Р. 111.
12. Sinha S. P.//Systematics and the properties of the lanthanides. N. Y.: Reidel Publ. Comp., NATO Sci. Affaire Division. 1983. Р. 75—122.
13. Ионова Г. В., Спицын В. И.//Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. С. 1574—1579.
14. Ионова Г. В., Спицын В. И.//Успехи химии. 1984. Т. 53. С. 1243.
15. Hanh R. L., Narten J. P.//J. Phys. Chem. 1983. V. 87. P. 3193—3199.
16. David F.//Handbook on the physics and chemistry of the actinides/Eds. A. J. Freeman, C. Keller. Amsterdam: Elsevier, 1986. Р. 97—127.
17. Spedding F. H., Rard J. H.//J. Phys. Chem. 1974. V. 78. Р. 1435—1441.
18. Jia Y. O.//Inorg. chim. acta. 1987. V. 133. P. 331—336.
19. David F.//J. chim. Phys. 1986. V. 83. P. 393—399.
20. Jia Y. O., Selbin S. G.//Inorg. chim. acta. 1988. V. 143. P. 137—140.
21. Morss L. R.//Chem. Rev. 1976. V. 76. P. 827—841.
22. Fuger G., Parker V. B., Hubbard W. N., Oetting V. L.//The chemical thermodynamic of actinide elements and compounds. Pt 8. Vienna: Intern. Atomic Energy Agency, 1983. Р. 424.
23. Hildenbrand D. L., Gurvich L. V., Yungman Y. S.//The chemical thermodynamic of actinide elements and compounds. Pt 13. Vienna: Intern. Atomic Energy Agency, 1985. Р. 234.
24. Киселев Ю. М. Энергии решетки и термодинамика оксидов и фторидов лантанидов. Рукопись деп. в ВИНИТИ. М., 1985. 7.06.85. № 4416.
25. Bratsch S. G., Lagowski J. J.//J. Phys. Chem. 1986. V. 90. Р. 307—312.
26. Bratsch S. G., Lagowski J. J.//Ibid. 1985. V. 89. P. 3310—3316.
27. Гарашина А. С.//Кристаллография. 1980. Т. 25. С. 171—177.
28. Kahwa J. A., Selbin J.//Inorg. chim. acta. 1984. V. 95. P. 237—242.
29. Morss L. R.//Ibid. 1987. V. 140. P. 100—112.
30. Haire R. G.//J. Less-Common Metals. 1986. V. 121. P. 379—384.
31. Warg J. W.//Ibid. 1986. V. 121. P. 1—13.
32. Brewer L.//Systematics and the properties of the lanthanides N. Y.: Reidel Publ. Comp., NATO Sci. Affaire Division, 1983. Р. 187—191.
33. Brooks M. S. S., Johansson B., Skriver H. L.//Handbook on the physics and chemistry of the actinides/Eds A. J. Freeman, G. H. Lander. Amsterdam: Elsevier, 1986. Р. 153—268.
34. Johansson B., Munck P.//9ème Journees des actinides (Karlsruhe): Proc. Munich, Sponsored by the Deutsche Forschungsgemeinschaft, 1979. Р. 1.
35. Imoto S.//Amer. Chem. Soc. Meet. (USA, Segot): Proc. N. Y.: Amer. Chem. Soc., 1986. Р. 1—17.
36. Johansson B., Rosengran A.//Phys. Rev. B. 1975. V. 11. P. 1367—1381.
37. Landelli A., Palenzona A.//Handbook on the physics and chemistry of rare earth/Eds K. A. Gschneidner, L. Eyring. Amsterdam: Elsevier, 1979. Р. 1—150.

Институт физической химии  
АН СССР, Москва