

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^q - или d^q -электронных конфигурациях. В сериях лантаноидов и актиноидов для фиксированной электронной конфигурации f^q -периодичность изменения свойств называют тетрадной или дабл-дабл закономерностями.

Ряд свойств d -элементов, лантаноидов и актиноидов зависят от исходных d^q , f^q - и конечных d^{q-1} , f^{q-1} -электронных конфигураций. К таким свойствам можно отнести потенциалы ионизации свободных атомов и ионов, родство к электрону, окислительно-восстановительные потенциалы, энергии возбуждения, энтальпии разложения и диспропорционирования галогенидов, оксидов, халькогенидов и нитридов 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 f -элементов	72
V. Металлы d - и f -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 *L_n* и актиноидов *A_n* меняются периодически в зависимости от порядкового номера элемента или числа электронов *q* в фиксированной *f^q*-электронной конфигурации в соответствии с периодическим изменением орбитальных квантовых чисел *L_q* 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_q* от *q* (рис. 1), в соответствующих *l^q*-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*: *d⁰-d³-d¹⁰*, *f⁰-f⁷-f¹⁴*, *g⁰-g³-g¹⁸*, *h⁰-h¹¹-h²²*. Кроме того, вследствие двойной симметрии относительно центральной пары внутри каждой половины серии *d²-d³*, *d⁷-d⁸*, *f³-f⁴*, *f¹⁰-f¹¹*, *g⁵-g⁶*, *g¹⁴-g¹⁵*, *h⁷-h⁸*, *h¹⁸-h¹⁹* 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_q*: *s⁰-s¹*, *s¹-s²*; *p⁰-p¹*, *p²-p³*; *d⁰-d²*, *d³-d⁵*; *f⁰-f³*, *f³-f⁷*; *g⁰-g³*, *g⁵-g⁹*; *h⁰-h⁵*, *h⁶-h¹¹*. 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_q* и *L_{q-1}* в исходной и конечной электронных конфигурациях *f^q* и *f^{q-1}* или *d^q* и *d^{q-1}*. Рассмотрим ионизационное равновесие $f^q \rightleftharpoons f^{q-1} + e$, $d^q \rightleftharpoons d^{q-1} + e$ ($L_q \rightleftharpoons L_{q-1}$), 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 *E₀* — абсолютная величина разности энергий нерасщепленных нормальных термов *l^q*- и *l^{q-1}*-электронных конфигураций, *n_q* и *n_{q-1}* — число

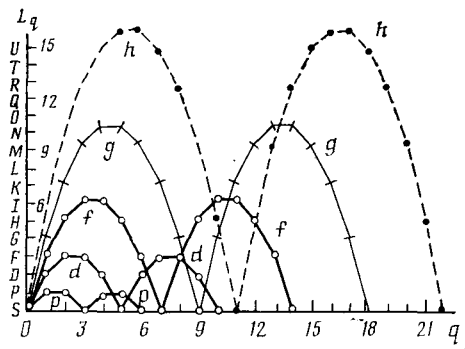


Рис. 1. Зависимость квантовых чисел *L_q* от числа электронов *q* в сериях *s*-, *p*-, *d*-, *f*-, *g*- и *h*-элементов [12]

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

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

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

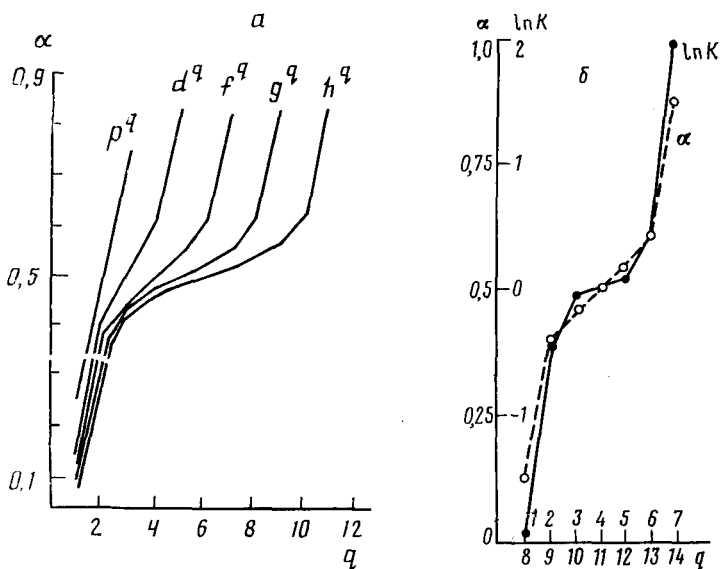


Рис. 2. Зависимость параметра α от числа электронов для различных элементов [4] (а) и зависимость параметров α и $\ln K$ от числа электронов (б) в серии f -элементов

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 α от q охватывает широкий спектр свойств: потенциалы ионизации, электронное сродство, 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 размывается, а зависимость α от q приближается к линейной.

Аналогичные выводы получены для констант K ионизационного равновесия $f^q \xrightleftharpoons{K} f^{q-1} + e$ 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 ΔL 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

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

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

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:

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

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

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

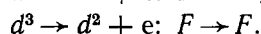
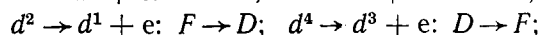
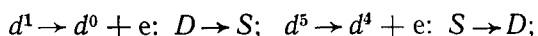
Для d -элементов:

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

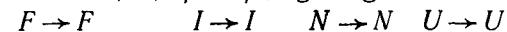
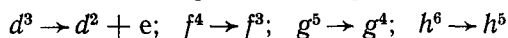
$$\text{при } q > 5, e = 5: (P_{1+e} + P_{5+e}):(P_{2+e} + P_{4+e}) = 1.$$

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 $f^4(^5I)$: трехзарядными ионами тория, юрия 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 орбиталях, близость энергий нескольких электронных конфигураций для элементов начала актиноидной серии несколько нару-

Таблица 1

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

№ * п/п	$(f^x + f^y) : f^{(x+y/2)}$	An ²⁺			An ³⁺			Ln ²⁺			Ln ³⁺		
		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 $1 \div 6$ равны 2,00, а для $7 \div 10$ равны 1,0.

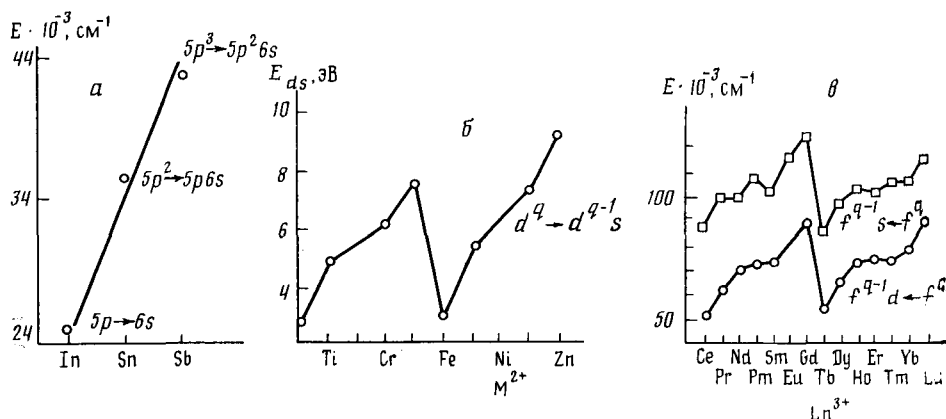


Рис. 3. Энергии возбуждения для элементов p - (а), d - (б) и f -серий (в): $p^q \rightarrow p^{q-1}s$; $d^q \rightarrow d^{q-1}s$; $f^q \rightarrow f^{q-1}d$, $f^q \rightarrow f^{q-1}s$

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 локализация — 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 ζ и параметр D , определенный как линейная комбинация интегралов Слейтера — Кондона¹:

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

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

$$\begin{aligned}
q=6: I_6 &= V + 5(E - A) + ({}^{40}/_{13})D - 9E^3 - \zeta; \\
q=7: I_7 &= V + 6(E - A) + ({}^{48}/_{13})D - 2E^3 - 2\zeta; \\
q=8: I_8 &= V + 7(E - A) + ({}^{48}/_{13})D + {}^3/_2\zeta, \\
q=9: I_9 &= V + 8(E - A) + ({}^{40}/_{13})D + 9E^3; \\
q=10: I_{10} &= V + 9(E - A) + ({}^{32}/_{13})D + 12E^3 + {}^1/_2\zeta; \\
q=11: I_{11} &= V + 10(E - A) + ({}^{24}/_{13})D; \\
q=12: I_{12} &= V + 11(E - A) + ({}^{16}/_{13})D + 21E^3 - {}^1/_2\zeta.
\end{aligned}$$

Из этих выражений следует, что

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

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 $E^0(\text{An}^{2+}/\text{An}^{3+})$, $E^0(\text{Ln}^{3+}/\text{Ln}^{4+})$ и $E^0(\text{An}^{4+}/\text{An}^{5+})$, которые были измерены или рассчитаны. Общие тенденции в изменении потенциалов $E^0(\text{An}^{+}/\text{An}^{2+})$, $E^0(\text{An}^{2+}/\text{An}^{3+}) \dots$ для актиноидов показаны на рис. 5, из которого видно, что номера атомов, соответствующую участку так называемого плато с изменением степени окисления сдвигаются. Например, для актиноидов:

$$E^0(\text{II/III}) - \text{Pa, U, Np};$$

$$E^0(\text{III/IV}) - \text{U, Np, Pu};$$

$$E^0(\text{IV/V}) - \text{Np, Pu, Am}.$$

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	Ln^{2+}	Ln^{3+}	Ln^{4+}	An^{2+}	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
$(f^8 + f^{14}) : (f^9 + f^{13})$	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

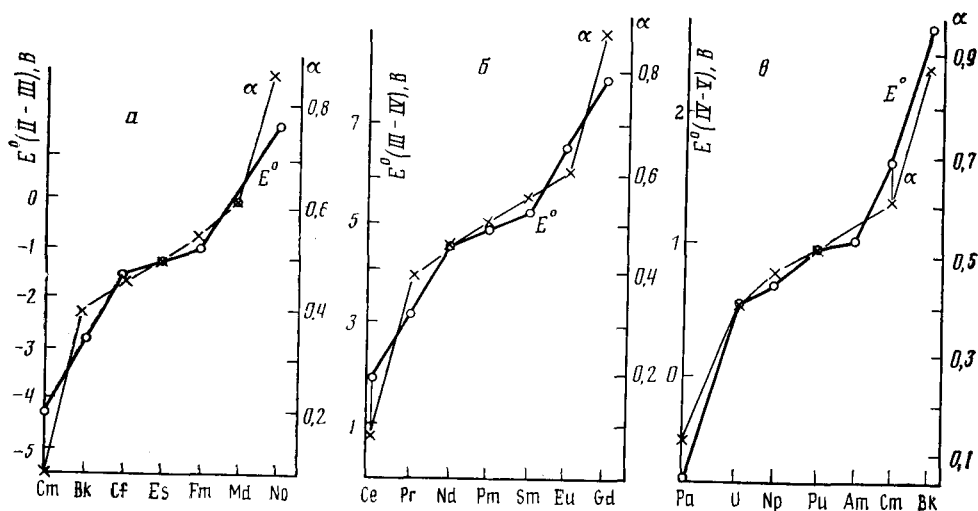
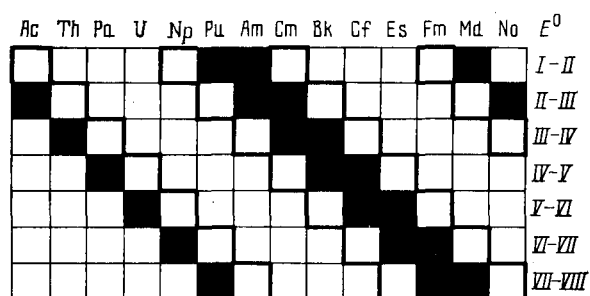


Рис. 4 Периодичность изменения окислительных потенциалов в лантаноидной и актиноидной сериях

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 антибатный 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



Изменение окислительных свойств

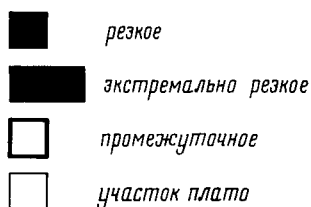


Рис. 5. Диаграмма изменения окислительных свойств актиноидов

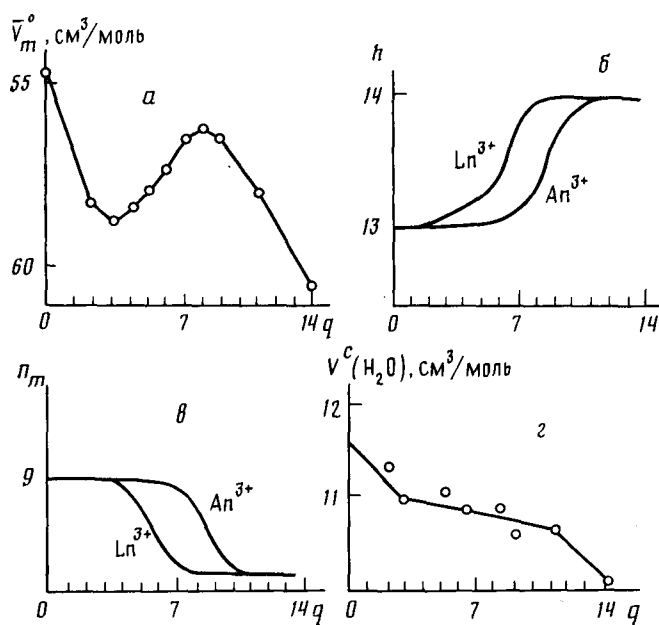


Рис. 6. Три типа зависимости, характеризующие свойства трехзарядных лантаноидных и актиноидных ионов в растворах, в зависимости от числа электронов; а — парциальные молярные объемы, б — число молекул воды в первой и второй гидратных оболочках, в — число молекул воды в первой гидратной оболочке, г — средний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

физико-химических свойств. Выявилась 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 молярные объемы \bar{V}_m^0 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^0 .

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 (Ln и 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 (Pr, Sm, Eu и Gd), а у актиноидов — во второй (Cm, Bk, 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]. Энтальпия гидратации H_h для Ln^{3+} и An^{3+} меняется монотонно и почти линейно вдоль серии за исключением элементов середины серии. Однако составляющие H_h , а именно энтальпия 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 Ln^{3+} , 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]. Энтальпии образования LnHal_3 определялись масс-спектрометрическим методом, калориметрией растворения и т. д., а также рассчитывались по формуле

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

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

где $R_{\text{M}^{Z+}}$ — ионный радиус металла; R_X — радиус аниона; A и B — кон-

станты; $H_c(\text{M})$ — стандартная энтальпия сублимации; $\sum_{i=1}^3 I_i$ — сумма ионизационных энергий; последний член представляет собой изменение энтальпии как функции температуры для идеального газа.

В соответствии с данными работ [25, 26] энтальпия образования LnHal_3 зависит от числа f -электронов немонотонно. Кроме присущих для 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 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 HoF_3 и YbF_3 межъядерное расстояние Ln—F для одного из девяти атомов фтора удлиняется на 0,20 и 0,34 Å соответственно [27] по сравнению со средним расстоянием Ln—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.

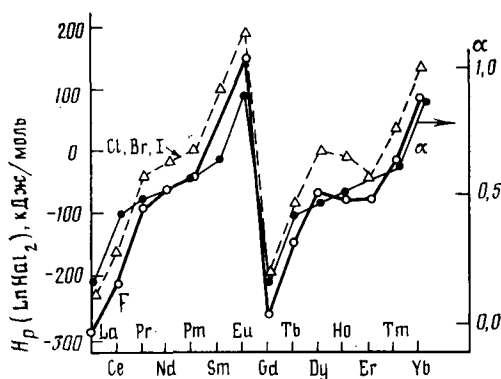


Рис. 7

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

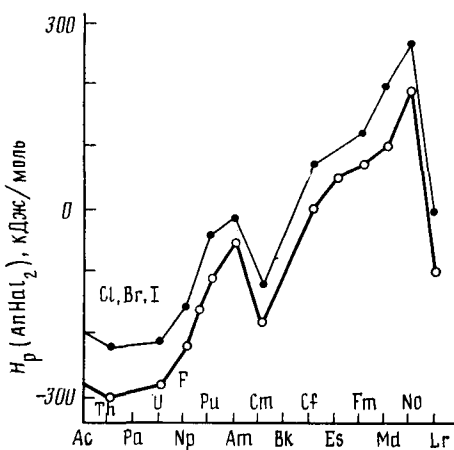


Рис. 8

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

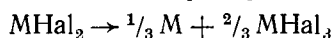
Наличие трех участков в изменении кристаллохимических свойств находит свое отражение в температурах плавления T_m , энтальпиях растворения. Например, установлено, что по значениям T_m соединения LnF_3 можно разделить на тяжелые $\text{Dy} \div \text{Lu}$, легкие $\text{La} \div \text{Nd}$ и промежуточные $\text{Nd} \div \text{Dy}$ [28].

Разность между решеточной энтальпией кристаллических соединений H_k и энтальпией гидратации ионных компонент определяет энтальпию растворения H_p . Для LnHal_3 [21] изменение структурного типа, например $\text{EuF}_3 \rightarrow \text{GdF}_3$ или $\text{GdCl}_3 \rightarrow \text{TbCl}_3$, обуславливает аномальное изменение H_p .

Экспериментальные значения H_k известны для хлоридов актиноидов середины серии [21]: для Uf_3 $H_k = -1502$ кДж/моль, для 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 энтальпии образования CsSmCl_3 , CsTmCl_3 , CsYbCl_3 [29]. Два последних соединения имеют идеальную структуру перовскита, а CsSmCl_3 и CsEuCl_3 — искаженную. Экспериментальные значения H_0 для синтезированных соединений CsLnCl_3 и рассчитанные для CsNdCl_3 и CsDyCl_3 коррелируют с соответствующими значениями для LnCl_3 :

Ln в CsLnCl_3	Nd	Sm	Dy	Tm	Yb
H_0 , кДж/моль	-1124	-1230	-1165	-1194	-1285

Используя стандартные энтальпии образования соответствующих соединений LnHal_2 и LaHal_3 , а также AnHal_2 и AnHal_3 , можно рассчитать стандартные энтальпии диспропорционирования для реакций



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

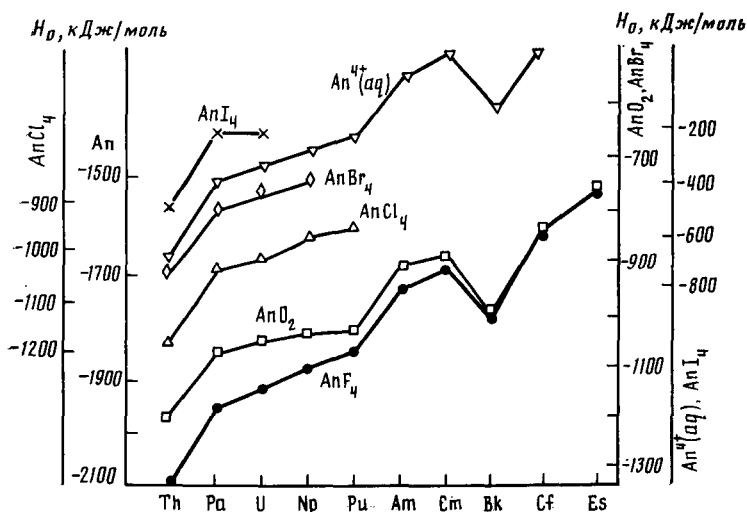


Рис. 9. Зависимость стандартных энтальпий образования от порядкового номера элемента

циалов ионизации и параметра α . В результате получается характерная зависимость энтальпий 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 $\text{HCl} + \text{H}_3\text{BO}_3$ [24]. Экспериментальные значения $H_0(\text{LnF}_4)$ 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 энтальпии образования дают разброс в значениях около 36 кДж/моль. На рис. 9 приведена зависимость измеренных и рассчитанных энтальпий образования тетрагалогенидов актиноидов в растворе, от числа f -электронов. Для сравнения указаны также данные для AnO_2 и $\text{An}^{4+}(\text{aq})$ [21]. Обращает на себя внимание наличие ярко выраженного плато для $\text{Pa}(f^1)$, $\text{U}(f^2)$, $\text{Np}(f^2)$, $\text{Pu}(f^4)$ и резкое изменение энтальпий образования при переходе от $\text{Th}(f^0)$ к $\text{Pa}(f^1)$ и от $\text{Pu}(f^4)$ к $\text{Am}(f^5)$ в первой половине серии. Такие же особенности наблюдаются и для лантаноидных соединений.

Значения энтальпии 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 PuO₂ при помощи Pu и C; AmO образуется при взаимодействии Am с HgO или в газовой фазе. Стандартные энтальпии 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.

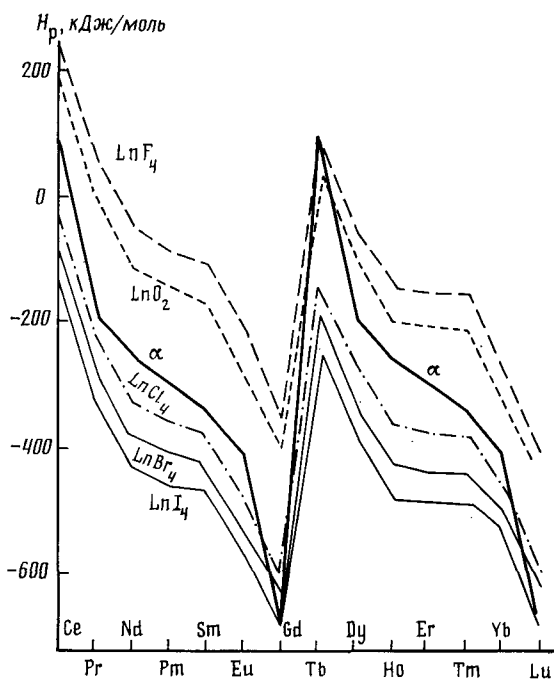


Рис. 10. Зависимость стандартных энтальпий разложения, соответствующих реакции $LnX_4 \rightarrow X + LnX_3$, от порядкового номера Ln

На рис. 10 стандартные энтальпии 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 энтальпии разложения меняются в соответствии с теоретической зависимостью α 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 пниктидов лантаноидов и актиноидов в соответствии с результатами расчетов стандартных энтальпий 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 энтальпий разложения на металл и соответствующий сульфид от числа электронов.

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 $5f$ -оболочек, 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 близлежащие 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: $f^nd s^2$, $f^nd^2 s$, $f^nd sp$, $f^{n+1} s^2$, $f^{n+1} ds$, $f^{n+1} sp$. Отмечалось, что если нейтральный атом имеет электронную конфигурацию $f^nd s^2$ [33], то в металле с двойной гексагональной структурой его электронная конфигурация изменяется от $f^nd^{1,3} sp^{0,7}$ до $f^nd^{0,5} sp^{1,1}$. Если в свободном состоянии атом имеет электронную конфигурацию $f^{n+1} s^2$, то в металле с двойной гексагональной структурой она изменяется от $f^{n+1} d^{0,3} sp^{0,7}$ до $f^{n+1} sp$.

2. Температуры плавления актиноидных металлов

Изменение температуры плавления T_m в ряду актиноидных металлов отражает их сложную электронную структуру. При переходе от металлического тория к эйнштейнию T_m меняется от 2023 до 1133 К. Даже для металлов, имеющих делокализованные $5f$ -электроны, таких как Pa, U, Np, Pu, температура плавления изменяется от 1840 до 913 К. Зависимость T_m 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_m 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_m 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

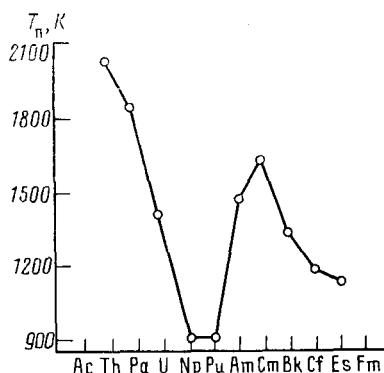


Рис. 11

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

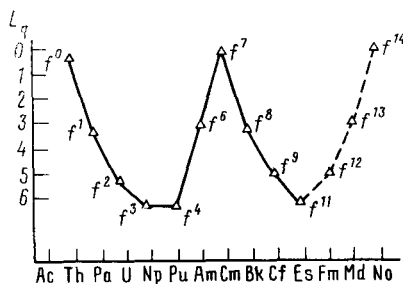


Рис. 12

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 Th(f^0), Np(f^3), Pu(f^4), Am(f^6), Cm(f^7), Bk(f^6) 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 несут более локализованный характер.

Близкая к параболической зависимость металлических радиусов от атомного номера обуславливает 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

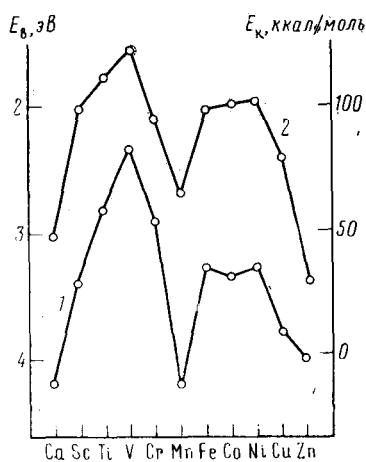


Рис. 13

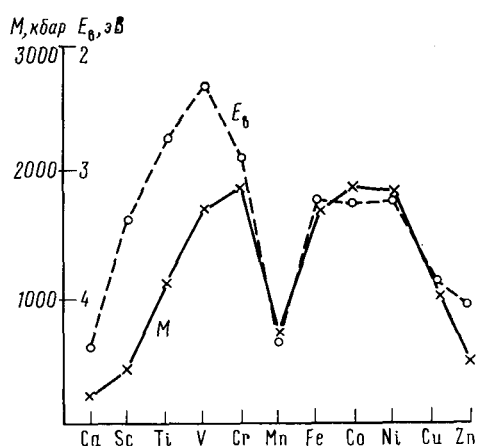


Рис. 14

Рис. 13. Корреляция между энергией когезии металлов и суммой энергий возбуждения из электронной конфигурации основного состояния $d^q s^2$ (Ca, Sc, Ti, V, Mn, Fe, Co, Ni, Zn), $d^q s$ (Cr, Cu) в электронные конфигурации $d^q sp$ и $d^q s$. 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

структуру; 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 $d^{q-x} sp^x$ и $d^q s$, причем в случае двойной гексагональной структуры вклад p -орбиталей более значителен по сравнению с гранецентрированными кубическими структурами.

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

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_k 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 $d^q s^2$ — Fe($d^6 s^2$, 5D); Co($d^7 s^2$, 4F); Ni($d^8 s^2$, 3F) в электронные конфигурации $d^{q+1} s$ и $d^q sp$. Эти значения (в эВ) вместе с электронными конфигурациями и их термами показаны ниже:

	$3d^{q+1} 4s$	$3d^q 4s 4p$
Fe($d^6 s^2$; 5D):	2,4 (5F_5);	0,86 (7D_5)
Co($d^7 s^2$, 4F):	2,93 ($^4F_{7/2}$);	0,43 ($^6F_{11/2}$)
Ni($d^8 s^2$, 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) Actinoidные металлы

Зависимость E_k для актиноидных металлов от энергий возбуждения исследовалась в работах [33—36]. Учитывались энергии возбуждения $f^q s^2 \rightarrow f^{q-1} d s^2$ и $f^{q-1} d s^2 \rightarrow f^{q-2} d^2 s^2$ 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 Np и Pu картина более сложная и неоднозначная. Из оценок энергий возбуждения $f^{q-1} d s^2 \rightarrow f^{q-2} d^2 s^2$ следует, что Np 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 энергии возбуждения в формально четырехвалентные состояния, сопровождающиеся распариванием $7s^2$ электронной пары, $f^{q-2} d^3 s$ и $f^{q-2} d^2 s p$, то характер изменения энергии возбуждения для Np, 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: $f^{q-1} d^2 s + f^{q-1} d s p + f^{q-2} d^3 s + f^{q-2} d^2 s p$, причем вклад двух последних электронных конфигураций небольшой, то удастся 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: $f^8 d^2 s$, $f^8 d s p$, $f^9 s p$.

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) — $f^{q-1} d s^2$; для An(IV) — $f^{q-2} d^2 s^2$, с целочисленными значениями заселенностей f -, d - и s -орбиталей. При переходе от Th к Pu происходит увеличение энергий возбуждения в электронные конфигурации $f^{q-2} d^3 s$, $f^{q-2} d^2 s p$, $f^{q-2} d^2 s^2$, 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 $f^{q-1} d s^2$ в электронные конфигурации металлов, а вклады от $f^q s p$ -, $f^q s d$ -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-

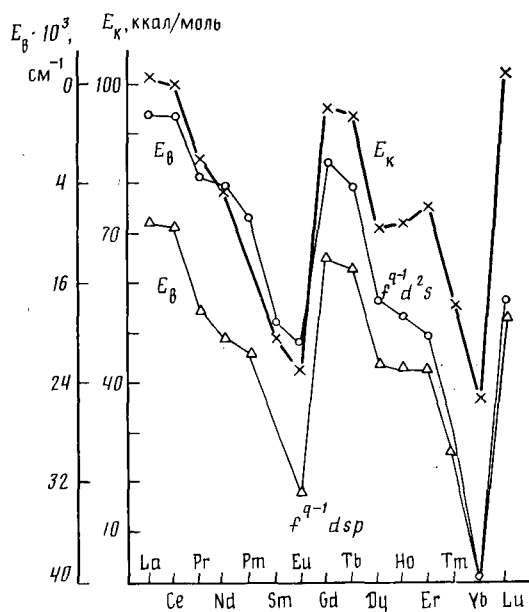


Рис. 15

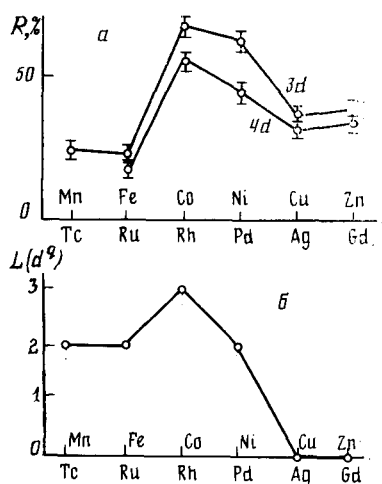


Рис. 16

Рис. 15. Зависимости энергий возбуждения из электронной конфигурации $f^q s^2$ в электронные конфигурации $f^{q-1} d^2 s$ и $f^{q-1} d s p$ от порядкового номера элемента. В первом случае для Eu использованы конфигурации $f^7 d s + f^7 d^2$, для Yb — $f^{14} d s + f^{14} d^2$; во втором для Eu — $f^7 p^2 + f^7 s p$, $f^7 d p + f^7 d s$ и для Yb — $f^{14} d s + f^{14} d p$. 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 ($d^q s^2 p^2$) от порядкового номера M

ного состояния $f^q s^2$ в электронные конфигурации $f^{q-1} d^2 s$ и $f^{q-1} d s p$ 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: Ln_3M , Ln_5M_2 , Ln_7M_3 , Ln_9M_4 , Ln_{11}M_5 , Ln_{13}M_6 , Ln_{15}M_7 , Ln_{17}M_8 , Ln_{19}M_9 , $\text{Ln}_{21}\text{M}_{10}$, $\text{Ln}_{23}\text{M}_{11}$, $\text{Ln}_{25}\text{M}_{12}$, $\text{Ln}_{27}\text{M}_{13}$, $\text{Ln}_{29}\text{M}_{14}$, $\text{Ln}_{31}\text{M}_{15}$, $\text{Ln}_{33}\text{M}_{16}$, $\text{Ln}_{35}\text{M}_{17}$, $\text{Ln}_{37}\text{M}_{18}$, $\text{Ln}_{39}\text{M}_{19}$, $\text{Ln}_{41}\text{M}_{20}$, $\text{Ln}_{43}\text{M}_{21}$, $\text{Ln}_{45}\text{M}_{22}$, $\text{Ln}_{47}\text{M}_{23}$, $\text{Ln}_{49}\text{M}_{24}$, $\text{Ln}_{51}\text{M}_{25}$, $\text{Ln}_{53}\text{M}_{26}$, $\text{Ln}_{55}\text{M}_{27}$, $\text{Ln}_{57}\text{M}_{28}$, $\text{Ln}_{59}\text{M}_{29}$, $\text{Ln}_{61}\text{M}_{30}$, $\text{Ln}_{63}\text{M}_{31}$, $\text{Ln}_{65}\text{M}_{32}$, $\text{Ln}_{67}\text{M}_{33}$, $\text{Ln}_{69}\text{M}_{34}$, $\text{Ln}_{71}\text{M}_{35}$, $\text{Ln}_{73}\text{M}_{36}$, $\text{Ln}_{75}\text{M}_{37}$, $\text{Ln}_{77}\text{M}_{38}$, $\text{Ln}_{79}\text{M}_{39}$, $\text{Ln}_{81}\text{M}_{40}$, $\text{Ln}_{83}\text{M}_{41}$, $\text{Ln}_{85}\text{M}_{42}$, $\text{Ln}_{87}\text{M}_{43}$, $\text{Ln}_{89}\text{M}_{44}$, $\text{Ln}_{91}\text{M}_{45}$, $\text{Ln}_{93}\text{M}_{46}$, $\text{Ln}_{95}\text{M}_{47}$, $\text{Ln}_{97}\text{M}_{48}$, $\text{Ln}_{99}\text{M}_{49}$, $\text{Ln}_{101}\text{M}_{50}$, $\text{Ln}_{103}\text{M}_{51}$, $\text{Ln}_{105}\text{M}_{52}$, $\text{Ln}_{107}\text{M}_{53}$, $\text{Ln}_{109}\text{M}_{54}$, $\text{Ln}_{111}\text{M}_{55}$, $\text{Ln}_{113}\text{M}_{56}$, $\text{Ln}_{115}\text{M}_{57}$, $\text{Ln}_{117}\text{M}_{58}$, $\text{Ln}_{119}\text{M}_{59}$, $\text{Ln}_{121}\text{M}_{60}$, $\text{Ln}_{123}\text{M}_{61}$, $\text{Ln}_{125}\text{M}_{62}$, $\text{Ln}_{127}\text{M}_{63}$, $\text{Ln}_{129}\text{M}_{64}$, $\text{Ln}_{131}\text{M}_{65}$, $\text{Ln}_{133}\text{M}_{66}$ и т. д. Относительное содержание Ln в двухкомпонентных соединениях ограничено. По-видимому, наивысшее содержание Ln в них достигается в Ln_3M . Состав наиболее простых соединений для каждой из систем меняется закономерно. Для элементов Mn, Tc, Re и Fe такие соединения имеют вид LnM_2 ; для других переходных металлов — Ln_3M ; элементы IB и IIB групп (за исключением Au) образуют соединения LnM , тогда как в случае элементов IIIA, IVA и VA групп снова существуют системы Ln_3M . В этом проявляется определенная периодичность состава.

ва. Наиболее разнообразными по составу относительно М являются соединения лантаноидов с элементами IIВ группы, тогда как для элементов от Al до Bi характерны, в основном, соединения 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 IIВ групп (за исключением Au), 3) все остальные соединения. Если область изменения состава (R) соединений по М определить

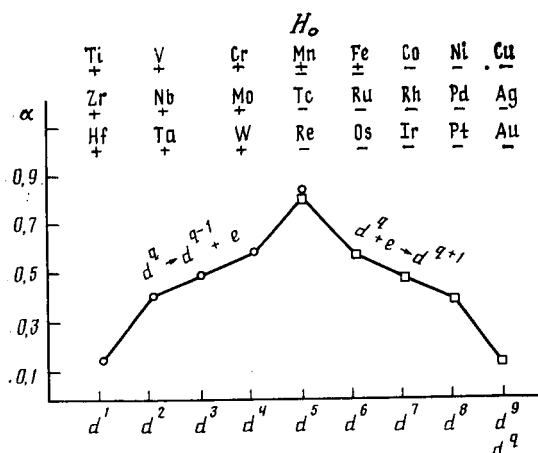


Рис. 17. Зависимость α от q , показывающая, что наиболее стабильные соединения 3d-металлов с лантаноидами должны образовываться с тяжелыми 3d-металлами. Наверху показаны знаки теплот образования в соединениях LnM

как разность $R = R_{\text{в}} - R_{\text{н}}$, где $R_{\text{в}}$ и $R_{\text{н}}$ — 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 $1/2$, $3/4$ и 1, т. е. значения R должны качественно коррелировать со значениями квантовых чисел L_q для нормальных термов и d^q -электронных конфигурациях, соответствующих гибридизации атомов в чистых металлах: Mn, Tc (d^5s); Fe, Ru (d^6sp); Co, Rh (d^7sp); Ni, Pd (d^8s); Cu, Ag ($d^{10}sp$); Zn, Cd ($d^{10}sp$).

Кривая, описывающая процентное содержание соединений 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 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 восстанавливаться, 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 к 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 $\text{Ln}^{0+}\text{M}^{0-}$, причем акцепторные свойства усиливаются к концу серии (рис. 17). Легкие d -элементы должны были бы являться донорами электронов, $\text{Ln}^{0-}\text{M}^{0+}$, причем донорные свойства должны были бы возрастать от середины серии к ее началу. Поэтому, обладая небольшим родством

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. P. 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 p.
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. P. 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. P. 111.
12. Sinha S. P. // Systematics and the properties of the lanthanides. N. Y.: Reidel Publ. Comp., NATO Sci. Affaire Division, 1983. P. 75—122.
13. Ионова Г. В., Спицын В. Н. // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. С. 1574—1579.
14. Ионова Г. В., Спицын В. Н. // 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. P. 97—127.
17. Spedding F. H., Rard J. H. // J. Phys. Chem. 1974. V. 78. P. 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. P. 424.
23. Hildenbranth D. L., Gurvich L. V., Yungman Y. S. // The chemical thermodynamic of actinide elements and compounds. Pt 13. Vienna: Intern. Atomic Energy Agency, 1985. P. 234.
24. Киселев Ю. М. Энергии решетки и термодинамика оксидов и фторидов лантанидов. Рукопись деп. в ВИНТИ. М., 1985. 7.06.85. № 4416.
25. Bratsch S. G., Lagowski J. J. // J. Phys. Chem. 1986. V. 90. P. 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. P. 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. P. 153—268.
34. Johansson B., Munck P. // 9ème Journees des actinides (Karlsruhe): Proc. Munich, Sponsored by the Deutsche Forschungsgemeinschaft, 1979. P. 1.
35. Imoto S. // Amer. Chem. Soc. Meet. (USA, Segot): Proc. N. Y.: Amer. Chem. Soc., 1986. P. 1—17.
36. Johansson B., Rosengran A. // Phys. Rev. B. 1975. V. 11. P. 1367—1381.
37. Landelli A., Palencona A. // Handbook on the physics and chemistry of rare earth/Eds K. A. Gschneidner, L. Eyring. Amsterdam: Elsevier, 1979. P. 1—150.