

УДК 541.2+546.65+546.66+546.799

АНОМАЛЬНАЯ СТАБИЛИЗАЦИЯ СОСТОЯНИЯ ОКИСЛЕНИЯ 2+ ЛАНТАНИДОВ И АКТИНИДОВ

© 1992 г. *Михеев Н.Б., Ауэрман Л.Н., Румер И.А.,
Каменская А.Н., Казакевич М.З.*

В обзоре рассматривается явление аномальной стабилизации состояния окисления 2+ ряда лантанидов и актинидов. Причина такой стабилизации состояния окисления 2+ заключается в понижении энергии *d*-орбитали за счет расщепления в кристаллическом поле лигандов и участия *d*-электрона в химической связи.

Библиография — 68 ссылок

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1805
II. Восстановление лантанидов и актинидов до состояния окисления 2+ в хлоридных расплавах и определение стандартных окислительных потенциалов $E_{M^{3+}/M^{2+}}^0$	1807
III. Энергии гидратации двухвалентных лантанидов	1811
IV. Электронная конфигурация двухвалентных лантанидов и актинидов	1813
V. Особенности поведения двухвалентных актинидов в расплавах	1815
VI. Стабилизация состояния окисления 2+ лантанидов и актинидов в конденсирован- ных кластерах	1816

I. ВВЕДЕНИЕ

Известно, что лантаниды (Ln) и актиниды (An) являются переходными *f*-элементами и характеризуются тем, что у них происходит последовательное заполнение электронами 4*f*- и 5*f*-орбиталей. Лантаниды от празеодима до иттербия (за исключением гадолиния) и An от плутония до nobellia (кроме кюрия) в основном состоянии нейтральных атомов имеют одинаковую электронную конфигурацию $f^n s^2$, из которой следует, что эти элементы должны быть двухвалентными. Однако в действительности наиболее устойчивым состоянием окисления всех Ln и An, начиная с америция, является трехвалентное (за исключением No, для которого основной является валентность 2+). Конник [1] первым подчеркнул, что преобладающая валентность 3 для Ln не связана с основным состоянием нейтральных атомов, а определяется чисто количественным соотношением величин потенциалов ионизации I_n и химической стабилизации (гидратация, сольватация и т.д.) двух- и трехвалентных ионов. Мериой устойчивости двухвалентного состояния относительно трехвалентного в растворах является окислительный потенциал $E_{M^{3+}/M^{2+}}$. Применительно к водным растворам значение стандартного окислительного потенциала может быть выражено следующим уравнением:

$$E_{M^{3+}/M^{2+}}^0 + 4,43 = \Delta G_{\text{ион}}^0 + \Delta G_{\text{r}}^0(M^{3+}) - \Delta G_{\text{r}}^0(M^{2+}), \quad (1)$$

где 4,43 В — стандартный электродный потенциал водородного электрода [2]; $\Delta G_{\text{ион}}^0$

Стандартные окислительные потенциалы пар $\text{Ln}^{3+}/\text{Ln}^{2+}$ ($E_{\text{Ln}^{3+}/\text{Ln}^{2+}}^0$) и энергии fd -возбуждения свободных ионов Ln^{2+} (E_{fd})

Ln	$E_{Ln^{3+}/Ln^{2+}}^0$, В			E_{fd} , эВ [18]
	экспериментальные	расчетные		
		[17]	[3]	
La	-2,94±0,08	-3,1±0,2	-3,8	-0,891
Ce	-2,92±0,08	-3,2±0,2	-3,5	0,406
Pr	-2,84±0,06	-2,7±0,2	-3,0	1,593
Nd	-2,62±0,05	-2,6±0,2	-2,8	1,892
Pm	-2,44±0,06	-2,6±0,2	-2,5	Неизвестна
Sm	-1,50±0,01	-1,6±0,2	-1,5	3,259
Eu	-0,34±0,01	-0,3±0,2	-0,35	4,740
Gd	-2,85±0,07	-3,9±0,2	-3,6	-0,295
Tb	-2,83±0,07	-3,7±0,2	-3,5	1,112
Dy	-2,56±0,05	-2,6±0,2	-2,6	Неизвестна
Ho	-2,79±0,06	-2,9±0,2	-2,9	2,236
Er	-2,87±0,08	-3,1±0,2	-3,0	2,105
Tm	-2,22±0,05	-2,3±0,2	-2,1	2,839
Yb	-1,18±0,01	-1,1±0,2	-1,10	4,139

энергия ионизации, вычисленная из значений I_3 — третьего ионизационного потенциала; $\Delta G_{\text{г}}^0(\text{M}^{2+})$ и $\Delta G_{\text{г}}^0(\text{M}^{3+})$ — энергии гидратации двух- и трехвалентных ионов.

Нюджемтом и соавт. [3] проведены теоретические оценки значений $E_{\text{M}^{3+}/\text{M}^{2+}}^0$ для Ln и An. При расчетах использовалась усовершенствованная теория электронного спин-спаривания Иоргенсена [4] и была найдена корреляция энергии первой полосы переноса электрона в спектре комплексов трехвалентных Ln и An с энергией первой полосы $f-d$ -перехода двухвалентных Ln и An и соответствующими окислительными потенциалами. Выведенные зависимости носят полуэмпирический характер. Из-за недостатка экспериментальных данных связь между окислительными потенциалами и спектральными параметрами была установлена по небольшому числу точек (для Ln это двухвалентные Sm, Eu и Yb, а для An — Cf) (табл. 1, 2).

Другой метод оценки $E_{\text{M}^{3+}/\text{M}^{2+}}^0$ лантанидов, примененный Джонсоном [5], основан на расчетах термодимических циклов. В этих расчетах использовались экспериментальные данные, касающиеся самария, европия и иттербия. В основе метода лежит допущение о том, что энергии кристаллических решеток и энергии гидратации ионов изменяются монотонно с ростом атомного номера и что при образовании твердой фазы и при взаимодействии ионов с растворителем не происходит изменения числа f -электронов рассматриваемых элементов. Рассчитанные значения $E_{\text{M}^{3+}/\text{M}^{2+}}^0$ приведены в табл. 1.

Что касается экспериментальных данных, то кроме давно известных в двухвалентном состоянии самария, европия и иттербия, к концу 70-х гг. были получены в двухвалентном состоянии многие Ln (Pr [6], Nd [7], Pm [8], Dy [9], Ho [10], Er [11], Tm [12]) и An (Am [13], Bk [14], Cf [15], Es [15], Fm [16]), и определены их стандартные окислительные потенциалы. Для этих элементов определены значения стандартных окислительных потенциалов пар $\text{M}^{3+}/\text{M}^{2+}$ [17] (табл. 1, 2).

Стандартные окислительные потенциалы пар $\text{An}^{3+}/\text{An}^{2+}$ ($E_{\text{An}^{3+}/\text{An}^{2+}}^0$) и энергии f -возбуждения свободных ионов An^{2+} (E_{fd})

An	$E_{\text{An}^{3+}/\text{An}^{2+}}^0$, В		E_{fd} , эВ [19]
	экспериментальные [17]	расчетные [3]	
Ac	Неизвестен	$-4,9 \pm 0,2$	$-3,434$
Th	Неизвестен	$-4,9 \pm 0,2$	$-1,872$
Pa	Неизвестен	$-4,7 \pm 0,2$	$-0,570$
U	$-2,60 \pm 0,06$	$-4,7 \pm 0,2$	$0,00$
Np	$-2,83 \pm 0,07$	$-4,7 \pm 0,2$	$0,508$
Pu	$-2,79 \pm 0,07$	$-3,5 \pm 0,2$	$1,699$
Am	$-2,28 \pm 0,06$	$-2,3 \pm 0,2$	$2,963$
Cm	$-2,78 \pm 0,07$	$-4,4 \pm 0,2$	$0,880$
Bk	$-2,52 \pm 0,06$	$-2,8 \pm 0,2$	$2,343$
Cf	$-1,63 \pm 0,02$	$-1,6 \pm 0,2$	$3,447$
Es	$-1,45 \pm 0,02$	$-1,3 \pm 0,2$	$3,744$
Fm	$-1,18 \pm 0,02$	$-1,1 \pm 0,2$	$3,992$
Md	$-0,15 \pm 0,01$	$0,0 \pm 0,2$	$4,972$
No	$+1,45 \pm 0,01$	$+1,3 \pm 0,2$	$6,249$

Из табл. 1 и 2 видно, что экспериментальные значения $E_{\text{M}^{3+}/\text{M}^{2+}}^0$ для большинства Ln и An согласуются с теоретическими оценками. Что касается La, Ce, Gd, Tb, U, Np, Pu и Cm, то исходя из теоретически рассчитанных значений $E_{\text{M}^{3+}/\text{M}^{2+}}^0$ казалось невозможным ожидать существования этих элементов в двухвалентном состоянии. Действительно, как видно из табл. 1 и 2, рассчитанные стандартные окислительные потенциалы пар $\text{M}^{3+}/\text{M}^{2+}$ для Gd, Tb, U, Np, Pu и Cm имеют значения ниже -3 В. Известно, что такой окислительный потенциал (-3 В) достигается в присутствии наиболее сильного из всех известных восстановителей — лития, и получить более низкий окислительный потенциал в конденсированной среде невозможно. Тем не менее, экспериментально установлено, что эти элементы существуют в двухвалентном состоянии и их стандартные окислительные потенциалы пар $\text{M}^{3+}/\text{M}^{2+}$ существенно выше рассчитанных теоретически (табл. 1, 2).

Как будет показано в настоящей работе, причиной аномальной стабилизации состояния окисления $2+$ этих элементов является участие в химической связи d -орбиталей.

II. ВОССТАНОВЛЕНИЕ ЛАНТАНИДОВ И АКТИНИДОВ ДО СОСТОЯНИЯ ОКИСЛЕНИЯ $2+$ В ХЛОРИДНЫХ РАСПЛАВАХ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТАНДАРТНЫХ ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ $E_{\text{M}^{3+}/\text{M}^{2+}}^0$

Поскольку некоторые актиниды доступны лишь в микроколичествах, для выяснения возможности получения f -элементов в состоянии окисления $2+$ и определения $E_{\text{M}^{3+}/\text{M}^{2+}}^0$ был применен метод сокристаллизации в системе расплавленных солей: $(\text{LnOCl})_{\text{тв}} - (\text{LnCl}_3 - \text{LnCl}_2 - \text{SrCl}_2)_\text{р}$, где Ln — Pr, Nd, Sm и Ho; тв — твердая фаза, р — расплав. Известно, что оксихлориды всех актинидов и лантанидов, кроме тулия и иттербия, имеют одинаковую кристаллическую решетку типа PbFCl . Отсюда

можно заключить, что сокристаллизация микроколичеств Ln^{3+} и An^{3+} будет происходить за счет истинного изоморфизма или изодиморфизма. Напротив, двухвалентные лантаниды и актиниды похожи на щелочноземельные элементы, для которых образование оксихлоридов неизвестно. Поэтому можно было ожидать, что Ln^{2+} и An^{2+} не будут сокристаллизовываться с твердой фазой LnOCl . Предварительные эксперименты подтвердили это предположение. Захват твердой фазой Sr^{2+} и Eu^{2+} , а также Cs^+ не превышал 0,1%. Таким образом снимался вопрос о возможности образования аномальных смешанных кристаллов восстановленных форм исследуемых элементов с LnOCl . В этих опытах потенциал системы определялся отношением $\text{Ln}^{3+}/\text{Ln}^{2+}$ в системе. Использование дихлоридов празеодима, неодима, самария и гольмия давало возможность изучать восстановление лантанидов и актинидов в широком диапазоне значений окислительных потенциалов и, что особенно важно, при низкой концентрации исследуемых элементов.

Разработанный метод давал возможность определять степень восстановления изучаемого f -элемента и разность стандартных окислительных потенциалов исследуемого и потенциалопределяющего элемента. Для этого необходимо было знать равновесное распределение микрокомпонента между твердой фазой LnOCl и расплавом $\text{LnCl}_3 - \text{SrCl}_2$, когда оба компонента находятся в трехвалентном состоянии:

$$D_0 = \left(\frac{m^{3+}}{M^{3+}} \right)_{\text{тв}} \left(\frac{M^{3+}}{m^{3+}} \right)_p, \quad (2)$$

где D_0 — коэффициент сокристаллизации, m и M — количества микро- и макрокомпонента.

Поскольку микрокомпонент в восстановленной форме не сокристаллизуется с твердой фазой, распределение элементов в системе, содержащей восстановитель, $(\text{LnOCl})_{\text{тв}} - (\text{LnCl}_3 - \text{LnCl}_2 - \text{SrCl}_2)_p$ будет описываться следующим уравнением:

$$D_0 = \left(\frac{m^{3+}}{M^{3+}} \right)_{\text{тв}} \left(\frac{M^{3+} + M^{2+}}{m^{3+} + m^{3-n}} \right)_p, \quad (3)$$

где n — число электронов, пошедшее на восстановление микроэлемента.

Исходя из (2), (3) и уравнения Нернста, состояние равновесия в системе описывается следующим равенством:

$$\ln \left[\frac{D_0}{D} \left(1 + \frac{M^{2+}}{M^{3+}} \right) - 1 \right] = \frac{-\Delta E_{M-m}}{RT/nF} + n \cdot \ln \frac{M^{2+}}{M^{3+}}. \quad (4)$$

где $\Delta E_{M-m} = E_{M^{3+}/M^{2+}} - E_{m^{3+}/m^{3-n}}$, а n — число электронов в реакции $m^{3+} + ne^- \rightarrow m^{3-n}$. Следовательно, если известны D_0 и D при различных отношениях M^{2+}/M^{3+} , то по уравнению (4) можно определить величину n , т.е. число электронов, принимающих участие в восстановлении иона микроэлемента, и ΔE_{M-m} — разность окислительных потенциалов пар M^{3+}/M^{2+} (потенциалопределяющего макроэлемента) и m^{3+}/m^{3-n} (микроэлемента).

В результате многочисленных экспериментальных работ [20–27] по уравнению (4) было рассчитано n , т.е. число электронов, принимающих участие в восстановлении Ln^{3+} и An^{3+} . Во всех случаях эта величина оказалась практически равной 1. Это указывает на то, что восстановление происходит до состояния окисления 2+. На рис. 1 это показано на примере восстановления Pu^{3+} . Результат восстановления не зависит от того, какой применялся восстановитель — Pr^{2+} или Nd^{2+} . Также авторами [20–27]

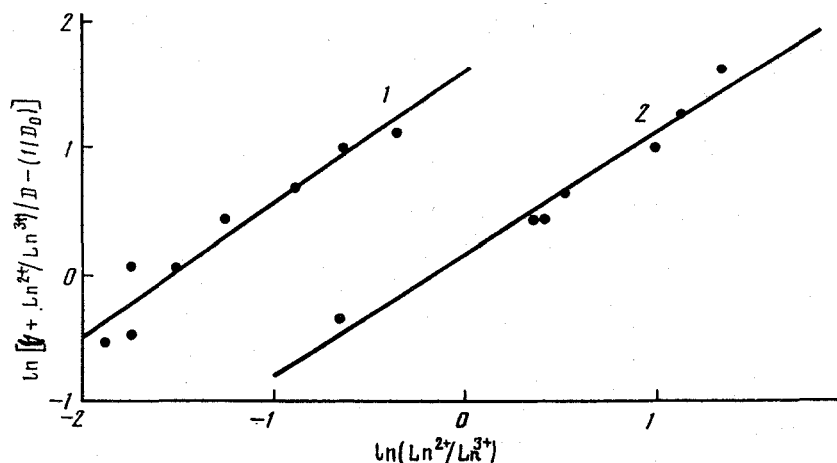
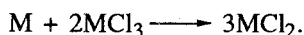


Рис. 1. Определение числа электронов, участвующих в восстановлении Pu^{3+} (1 — Pr, 2 — Nd [22])

были рассчитаны разности окислительных потенциалов между потенциалопределяющими и исследуемыми элементами ($\Delta E_{\text{M}-\text{m}}$) (табл. 3).

Таким образом, были экспериментально определены ΔE в хлоридных расплавах (табл. 3). В дальнейшем авторы [28, 29] выяснили, как изменяются величины $\Delta E_{\text{M}_1-\text{M}_2}$ при переходе к другим системам и в первую очередь к водным растворам (табл. 4). Как видно из табл. 4, значения $\Delta E_{\text{M}_1-\text{M}_2}$ в хлоридных расплавах, водных и органических растворах имеют близкие значения независимо от природы жидкой фазы и температуры. Основываясь на этом и используя известные значения $E_{\text{M}^{3+}/\text{M}^{2+}}^0$ некоторых лантанидов и экспериментально найденные величины $\Delta E_{\text{M}_1-\text{M}_2}$, были рассчитаны неизвестные ранее значения стандартных окислительных потенциалов пар $\text{M}^{3+}/\text{M}^{2+}$ лантана, церия, празеодима, прометия, гадолиния, тербия, гольмия, эрбия, урана, нептуния, плутония, кюрия и берклия (табл. 1, 2).

Из фазовых диаграмм $\text{M} - \text{MCl}_3$ многих f -элементов следует, что металлические лантаниды и актиниды в большей или меньшей степени растворимы в расплавах их трихлоридов. Это явление можно рассматривать как результат реакции



Поскольку в таких системах элемент присутствует в трех состояниях окисления (M^0 , M^{2+} , M^{3+}), находящихся в равновесии, можно написать следующее равенство для $T = 1173 \text{ K}$:

$$E_{\text{M}^{3+}/\text{M}^{2+}} + \frac{RT}{F} \ln \left[\frac{\text{M}^{3+}}{\text{M}^{2+}} \right] = E_{\text{M}^{3+}/\text{M}^0} + \frac{RT}{3F} \ln \left[\text{M}^{3+} \right]. \quad (5)$$

В этом уравнении неизвестны значения $E_{\text{M}^{3+}/\text{M}^{2+}}$ и $E_{\text{M}^{3+}/\text{M}^0}$ в расплавленных солях при 1173 К. Однако, как было показано в табл. 4, $E_{\text{M}_1-\text{M}_2}$ не зависит ни от температуры, ни от состава жидкой фазы. Следовательно, стандартный окислительный потенциал пары $\text{M}^{3+}/\text{M}^{2+}$ в расплаве при 1173 К и стандартный окислительный потенциал этой же пары в водном растворе при 298 К $E_{\text{M}^{3+}/\text{M}^{2+}}^0$ будут отличаться друг от друга на некоторую постоянную величину

$$E_{\text{M}^{3+}/\text{M}^{2+}} - E_{\text{M}^{3+}/\text{M}^{2+}}^0 = a.$$

Таблица 3

Разности окислительных потенциалов $\Delta E_{M-m} = E_{M^{3+}/M^{2+}} - E_{M^{3+}/M^{2+}}$ в хлоридных расплавах [38]

M — m	$\Delta E_{M-m}, \text{В}$	M — m	$\Delta E_{M-m}, \text{В}$	M — m	$\Delta E_{M-m}, \text{В}$
Pr — La	+0,10±0,04	Nd — Pm	-0,18±0,02	Sm — Yb	-0,31±0,02
Pr — Ce	+0,08±0,04	Nd — Dy	-0,07±0,04	Sm — Cf	+0,13±0,02
Pr — Nd	-0,22±0,04	Nd — Pu	+0,17±0,05	Sm — Es	-0,05±0,01
Pr — Gd	+0,01±0,03	Nd — Am	-0,34±0,03	Sm — Fm	-0,32±0,01
Pr — Tb	-0,01±0,03	Nd — Bk	-0,10±0,01	Ho — Dy	-0,26±0,03
Pr — Cm	-0,06±0,02			Ho — Er	+0,08±0,06
				Ho — Tm	-0,38±0,15

Таблица 4

Разности окислительных потенциалов пар M^{3+}/M^{2+} в растворах и расплавах $\Delta E_{M_1, M_2}, \text{В}$

Пара элементов	Вода		Этанол	Ацетонитрил	Хлоридные расплавы	
	электрохимия [3, 31]	термохимия [30]	сокристаллизация [32, 33]	электрохимия [36, 37]	электрохимия [35]	сокристаллизация [28]
Sm — Yb	-0,40±0,02; -0,32±0,01	-0,36±0,08	—	—	-0,354±0,007	0,31±0,02
Sm — Eu	-1,20±0,03; -1,16±0,01	-1,06±0,08	—	-1,2	-1,175±0,009	—
Yb — Eu	-0,80±0,03; -0,84±0,01	0,70±0,08	—	—	-0,821±0,008	—
Nd — Dy	—	-0,06±0,08	—	—	—	-0,07±0,04
Yb — Fm	—	—	0±0,02	—	—	+0,01±0,02
Sm — Es	—	—	0±0,04	—	—	-0,05±0,01
Sm — Cf	—	—	0,05±0,04	+0,03	—	+0,13±0,02

Аналогичное равенство можно написать и для значений окислительных потенциалов пары M^{3+}/M^0 , а именно

$$E_{M^{3+}/M^0} - E_{M^{3+}/M^0}^0 = b.$$

Заменяя $E_{M^{3+}/M^{2+}}$ и E_{M^{3+}/M^0} в уравнении (5) на соответствующие значения стандартных окислительных потенциалов, получим:

$$E_{M^{3+}/M^{2+}}^0 + \frac{1173R}{F} \ln \left[\frac{M^{2+}}{M^{3+}} \right] + a = E_{M^{3+}/M^0}^0 + \frac{1173R}{3F} \ln [M^{3+}] + b, \quad (6)$$

откуда можно вычислить величину $a - b$:

$$a - b = E_{M^{3+}/M^0} - E_{M^{3+}/M^{2+}}^0 + \frac{1173R}{3F} \ln [M^{3+}] - \frac{1173R}{F} \ln \left[\frac{M^{3+}}{M^{2+}} \right]. \quad (7)$$

В табл. 5 представлены мольные доли $[M^{3+}]$ и $[M^{2+}]$, найденные из растворимости металла в расплаве трихлорида при 1173 К [38], а также стандартные окислительные

Величины растворимости металла (S) в расплаве трихлорида, молярные доли $[M^{3+}]$ и $[M^{2+}]$ в расплаве, стандартные окислительные потенциалы пар M^{3+}/M^{2+} и M^{3+}/M^0 и рассчитанные значения разности величин $a - b$

М	S М в MCl_3 , мол. %	$[M^{3+}]$ [38]	$[M^{2+}]$ [38]	$E_{M^{3+}/M^{2+}}^0$, В [17]	E_{M^{3+}/M^0}^0 , В [39]	$a - b$, В [38]
La	9 [41]	0,73	0,27	-2,94	-2,36	0,47
Ce	9 [42]	0,73	0,27	-2,92	-2,33	0,48
Pr	19 [42]	0,43	0,57	-2,84	-2,34	0,50
Nd	30 [43]	0,10	0,90	-2,62	-2,32	0,44
Gd	5 [44]	0,85	0,15	-2,85	-2,28	0,39
Ho	20 [10]	0,40	0,60	-2,79	-2,37	0,43
Er	7 [45]	0,79	0,21	-2,87	-2,32	0,41
Pu	8 [46]	0,76	0,24	-2,59	-2,02	0,44

Среднее: $0,44 \pm 0,04$

потенциалы пар M^{3+}/M^{2+} и пар M^{3+}/M^0 [17, 39, 40]. Помимо этого в табл. 5 приведены значения $(a - b)$ для некоторых лантанидов и актинидов, рассчитанные на основании вышеперечисленных данных. Из табл. 5 видно, что значения $(a - b)$ сохраняют постоянство с точностью до 45 мВ.

Установленная корреляция между стандартными окислительными потенциалами пар M^{3+}/M^{2+} и M^{3+}/M^0 и растворимостью металла в расплаве трихлорида реализуется независимо от того, находится ли M^{2+} в расплаве в конфигурации $f^n d^0 s^0$ или в конфигурации $f^{n-1} d^1 s^0$. Несмотря на то, что дихлориды лантанидов и актинидов в этих двух электронных состояниях проявляют различные химические свойства, разность их свободных энергий взаимодействия с расплавом хлоридов и водой оказывается одинаковой. Все это позволило построить единую шкалу стандартных окислительных потенциалов пар M^{3+}/M^{2+} (табл. 1, 2).

III. ЭНЕРГИИ ГИДРАТАЦИИ ДВУХВАЛЕНТНЫХ ЛАНТАНИДОВ

Из табл. 1 и 2 видно, что у многих элементов экспериментально найденные значения стандартных окислительных потенциалов пар M^{3+}/M^{2+} [17] хорошо согласуются с расчетными [3, 5]. В ряду лантанидов исключение составляют Gd и Tb. Выяснить возможные причины аномального поведения Gd и Tb позволили проведенные расчеты энергий гидратации Ln^{2+} по уравнению (1) [47]. На рис. 2 (прямые 1а и 1б) показана зависимость энергий гидратации Ln^{2+} от их атомного номера. Из рис. 2 следует, что у большинства элементов наблюдается линейная зависимость изменения энергии гидратации от атомного номера (Z), что обусловлено линейной зависимостью ионного радиуса от атомного номера элемента (рис. 2, прямая 2) [48]. Однако La, Ce, а также Gd и Tb выпадают из этой закономерности. Известно, что La^{2+} и Gd^{2+} уже в виде свободных ионов имеют электронную конфигурацию $f^{n-1} d^1$. При переходе иона Ln^{2+} из свободного в координированное состояние достигается стабилизация d -состояния за счет расщепления d -уровня в кристаллическом поле лиганда, а также и вследствие увеличения ковалентности химической связи с лигандами. Если энергия стабилизации d -уровня Ce^{2+} и Tb^{2+} превышает энергии fd -возбуждения их свободных ионов (0,406 и 1,112 эВ соответственно [18]), то при переходе в координированное состояние эти элементы будут иметь такую же электронную конфигурацию, как ионы La^{2+} и Gd^{2+} . В этом случае для расчета энергий гидратации Gd^{2+} и Tb^{2+} по уравнению

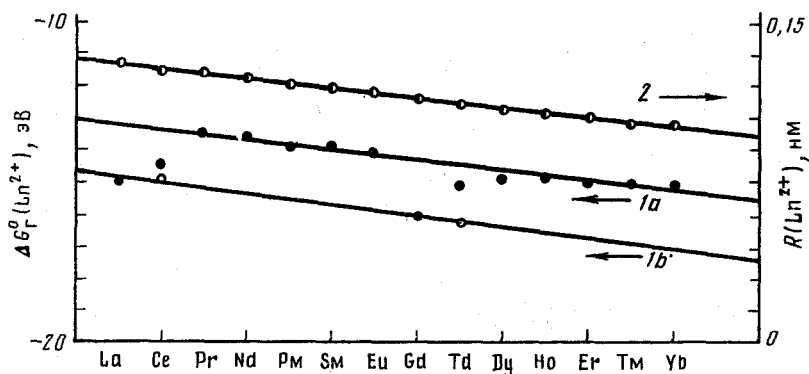


Рис. 2. Энергии гидратации ($\Delta G_r^0(\text{Ln}^{2+})$) (1a, 1b) и ионные радиусы ($R(\text{Ln}^{2+})$) (2) Ln^{2+} [47, 48]

(1) целесообразно использовать не полную энергию ионизации, а энергию ионизации с d -уровня, которая может быть рассчитана по уравнению

$$I_d = I_3 - E_{fd}, \quad (8)$$

где I_d — энергия ионизации с d -уровня; E_{fd} — энергия fd -возбуждения свободного двухзарядного иона [18]. Тогда уравнение (1) примет следующий вид:

$$E_{M^{3+}/M^{2+}}^0 + 4,43 = \Delta G_{\text{ион}}^0(d) + \left[\Delta G_r^0(M^{3+}) - \Delta G_r^0(M^{2+}) \right], \quad (9)$$

где $\Delta G_{\text{ион}}^0(d)$ — энергия ионизации, вычисленная из значения I_d .

Представляет несомненный интерес то, что в этом случае значения энергий гидратации для соседних элементов La^{2+} , Ce^{2+} и Gd^{2+} , Tb^{2+} оказываются близкими, а кроме того, как видно из рис. 2, все они ложатся на прямую 1b, располагающуюся практически параллельно прямой 1a. Это позволяет сделать вывод о том, что гидратированные двухзарядные ионы La, Ce, Gd и Tb имеют электронную конфигурацию с участием d -электронов. Кроме того, почти параллельный ход обеих прямых (рис. 2, прямые 1a, b) указывает на сходство изменений ионного радиуса Ln^{2+} от атомного номера в двух различных электронных конфигурациях. Можно было бы рассматривать разность величин энергий гидратации Ln^{2+} в различных электронных конфигурациях как энергию стабилизации d -уровня. Однако это утверждение справедливо только при условии независимости ионных радиусов La^{2+} , Ce^{2+} , Gd^{2+} и Tb^{2+} от их электронных конфигураций. Очевидно, что такое допущение необоснованно. Более того, следует ожидать, что ионный радиус всех указанных выше элементов в конфигурации $f^{n-1}d^1$ будет выше, чем если бы они имели электронное строение $f^n d^0$. Следовательно, энергия стабилизации d -уровня у этих элементов будет выше, чем разность энергий гидратации элементов в двух различных электронных конфигурациях ($\sim 1,6$ эВ для La^{2+} и Ce^{2+} и $\sim 1,8$ эВ для Gd^{2+} и Tb^{2+}). В то же время, порядок полученных величин стабилизации согласуется с энергией расщепления d -уровня La и Gd в матрице CaF_2 , полученной Джонсоном и Сандое и равной 3 эВ [49].

Кроме Ln был получен в двухвалентном состоянии иттрий и определен стандартный окислительный потенциал пары $\text{Y}^{3+}/\text{Y}^{2+}$, равный $-2,82$ В [50]. Иттрий является типичным d -элементом, двухзарядный ион которого имеет электронную конфигурацию $4d^1$. В связи с этим представляло интерес рассчитать энергию гидратации иона Y^{2+} по уравнению (1). Оказалось, что значение энергии гидратации иона Y^{2+} ложится на прямую 1b (рис. 2) в районе второй половины семейства Ln, что лишний раз подтверждает электронную конфигурацию La^{2+} , Ce^{2+} , Gd^{2+} и Tb^{2+} .

IV. ЭЛЕКТРОННАЯ КОНФИГУРАЦИЯ ДВУХВАЛЕНТНЫХ ЛАНТАНИДОВ И АКТИНИДОВ

Вопросу об электронной конфигурации гидратированных ионов Ln^{2+} посвящена работа [51], в которой рассматривается зависимость стандартных окислительных потенциалов пары $\text{M}^{3+}/\text{M}^{2+}$ от энергии fd -возбуждения свободного двухзарядного иона. На рис. 3 и 4 показана такая зависимость для первой и второй половин семейства Ln. Как видно из рис. 3 и 4, стандартный окислительный потенциал пары $\text{M}^{3+}/\text{M}^{2+}$ для большинства элементов линейно зависит от энергии fd -возбуждения (прямая 1). Эту зависимость можно объяснить, если, используя уравнение (8), выразить энергию ионизации $\Delta G_{\text{ион}}^0$ через две ее составляющие. Тогда уравнение (1) приобретает следующий вид:

$$E_{\text{M}^{3+}/\text{M}^{2+}}^0 + 4,43 = E_{fd} + [\Delta G_{\text{ион}}^0(d) + \Delta G_{\text{r}}^0(\text{M}^{3+}) - \Delta G_{\text{r}}^0(\text{M}^{2+})]. \quad (10)$$

Очевидно, что линейная зависимость $E_{\text{M}^{3+}/\text{M}^{2+}}^0 = f(E_{fd})$ будет справедлива, если величина в квадратных скобках не зависит или линейно зависит от энергии fd -возбуждения. Что касается таких элементов как La и Ce (рис. 3) или Gd и Tb (рис. 4), то стандартный окислительный потенциал пары $\text{M}^{3+}/\text{M}^{2+}$ двух сравниваемых элементов практически не зависит от энергии fd -возбуждения (прямая 2). Это, как нами отмечалось выше, связано с тем, что в координированном состоянии у этих элементов происходит локализация электрона на d -орбитали. Аномальное положение La^{2+} , Ce^{2+} , а также Gd^{2+} и Tb^{2+} отражает их место в ряду изменения энергий гидратации Ln^{2+} от атомного номера (рис. 2). Рисунки 3 и 4 дают возможность оценить энергию стабилизации d -уровня в водных растворах. Очевидно она будет соответствовать такой энергии fd -возбуждения свободного иона (известно, что $4f$ -орбитали практически не расщепляются в кристаллическом поле лигандов), которой соответствуют точки пересечения прямых 1 и 2 (рис. 3, 4). Полученные на основании подобного подхода значения энергии стабилизации d -состояния для первой половины семейства лантанидов составляют 1,6 эВ, а для второй — 2,1 эВ, что находится в хорошем соответствии со значением этой величины, полученным из гидратационных зависимостей (рис. 2).

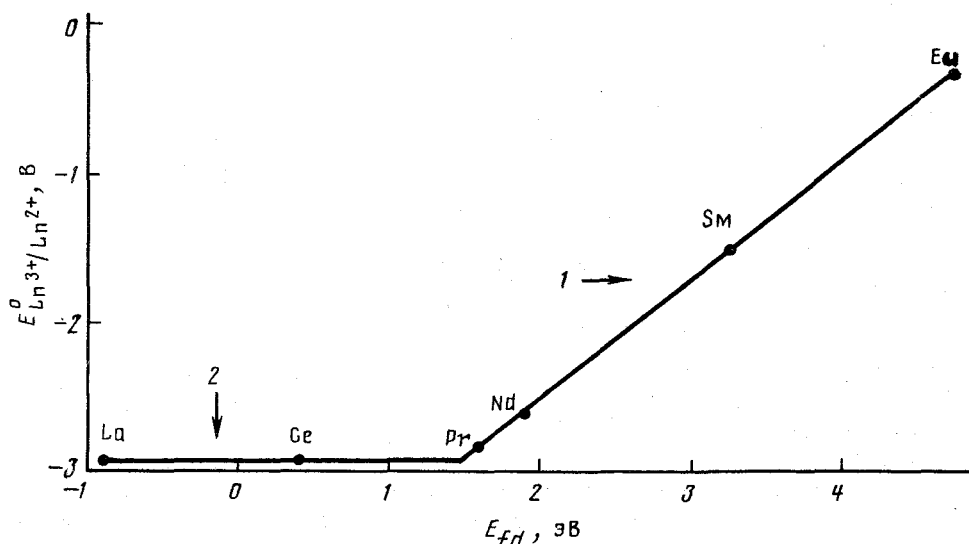


Рис. 3. Зависимость стандартных окислительных потенциалов пар $\text{Ln}^{3+}/\text{Ln}^{2+}$ ($E_{\text{Ln}^{3+}/\text{Ln}^{2+}}^0$) от энергии fd -возбуждения Ln^{2+} (E_{fd}) для первой половины лантанидов [47]

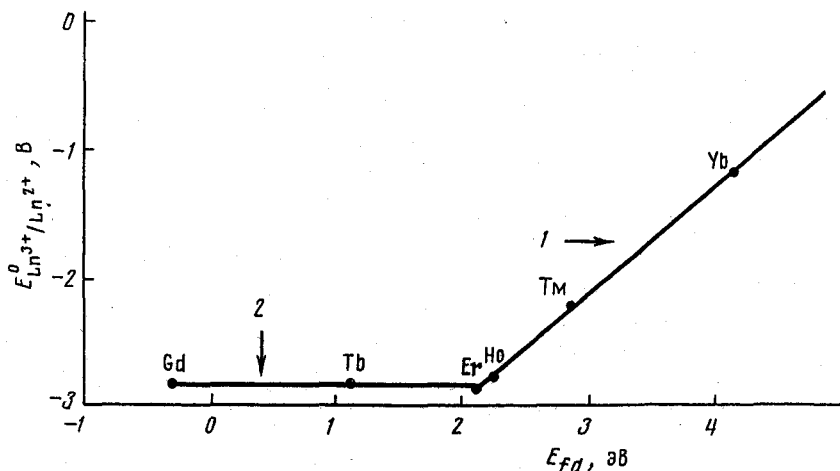


Рис. 4. Зависимость стандартных окислительных потенциалов пар $\text{Ln}^{3+}/\text{Ln}^{2+}$ от энергии fd -возбуждения Ln^{2+} для второй половины лантанидов [47]

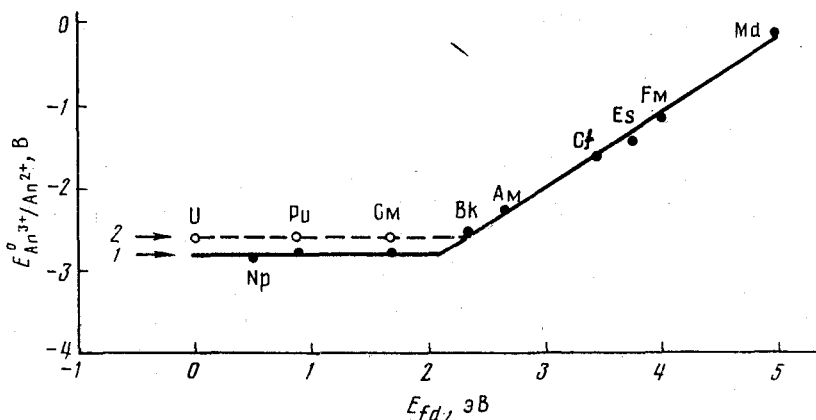


Рис. 5. Зависимость стандартных окислительных потенциалов пар $\text{An}^{3+}/\text{An}^{2+}$ ($E_{\text{An}^{3+}/\text{An}^{2+}}^0$) от энергии fd -возбуждения An^{2+} для второй половины актинидов [47]

Что касается An, то рассчитать энергии гидратации ионов An^{2+} по уравнению (1), как это было сделано для Ln, невозможно из-за отсутствия экспериментальных значений третьих ионизационных потенциалов и энергий гидратации ионов An^{3+} . Однако для всех An рассчитаны энергии fd -возбуждения свободных двухзарядных ионов [19], что дало возможность исследовать зависимость $E_{\text{An}^{3+}/\text{An}^{2+}}^0$ от энергии fd -возбуждения свободных двухзарядных ионов (рис. 5). Из рис. 5 видно, что стандартный окислительный потенциал $\text{M}^{3+}/\text{M}^{2+}$ для U, Np, Pu и Cm не зависит от E_{fd} , аналогично тому, как мы уже отмечали для La, Ce, Gd и Tb. Поэтому можно утверждать, что эти элементы семейства An в двухвалентном состоянии имеют электронную конфигурацию с участием d -электрона. Значение энергии стабилизации d -состояния для An составляет 2,1 эВ, что совпадает с величиной, полученной для второй половины семейства Ln.

V. ОСОБЕННОСТИ ПОВЕДЕНИЯ ДВУХВАЛЕНТНЫХ АКТИНИДОВ В РАСПЛАВАХ

Представляет интерес то обстоятельство, что окислительный потенциал пары $\text{Pu}^{3+}/\text{Pu}^{2+}$ зависит от концентрации Pu даже в области его микроколичеств. При переходе от концентрации Pu $\sim 10^{-4}$ к $\sim 10^{-6}$ мол. % стандартный окислительный потенциал пары $\text{Pu}^{3+}/\text{Pu}^{2+}$ изменяется от $-2,59$ до $-2,79$ В (рис. 5). Помимо этого оказалось, что стандартный окислительный потенциал пары $\text{Cm}^{3+}/\text{Cm}^{2+}$ в присутствии $\sim 10^{-4}$ мол. % Pu также возрастает с $-2,78$ до $-2,59$ В и совпадает со значением для Pu, имеющего концентрацию 10^{-4} мол. %. Одновременно с Cm в систему был введен Pm, который при окислительном потенциале пары $\text{Nd}^{3+}/\text{Nd}^{2+}$ восстанавливается до двухвалентного состояния. Оказалось, что в отличие от Cm окислительный потенциал $E_{\text{Pm}^{3+}/\text{Pm}^{2+}}^0$ в присутствии Pu не изменился [52]. Это позволило сделать вывод, что

Pu^{2+} , обладает способностью образовывать димеры или простейшие кластеры. Это отличает его от Pm^{2+} и других двухвалентных Ln и An, имеющих электронное строение f^nd^0 . Очевидно, что вероятность такого процесса зависит от концентрации Pu. Помимо этого, Cm^{2+} также может участвовать в образовании кластеров с Pu и в этом случае его стандартный окислительный потенциал возрастает до окислительного потенциала пары $\text{Pu}^{3+}/\text{Pu}^{2+}$. Значения стандартных окислительных потенциалов $\text{An}^{3+}/\text{An}^{2+}$, полученные для весовых количеств элементов этого семейства, выражены прямой 2 на рис. 5. Следует заметить, что процесс «димеризации» является дополнительным фактором стабилизации состояния окисления 2+ и наблюдался нами только у 5f-элементов, характеризующихся в двухвалентном состоянии участием d-орбиталей в химической связи.

Что касается U, то данные о стандартном окислительном потенциале пары $\text{U}^{3+}/\text{U}^{2+}$ в области микроконцентраций ($\sim 10^{-6}$ мол. %) отсутствуют, так как эксперименты по его восстановлению проводились с изотопом ^{233}U с концентрацией $\sim 10^{-4}$ мол. % [53]. Оказалось, что значение $E_{\text{U}^{3+}/\text{U}^{2+}}^0$ совпадает с $E_{\text{Pm}^{3+}/\text{Pm}^{2+}}^0$ при той же концентрации (рис. 5). Из этого можно сделать вывод о димеризации урана в состоянии окисления 2+ в расплаве. Этот вывод был подтвержден в последующих наших исследованиях, в которых было показано, что окислительный потенциал Cm повышается в присутствии весовых количеств урана до значения $-2,6$ В.

Особый интерес представляет поведение Np. Оказалось, что изменение концентрации Np от 10^{-3} мол. % до следовых количеств не влияет на величину $E_{\text{Np}^{3+}/\text{Np}^{2+}}^0$ (рис. 5,

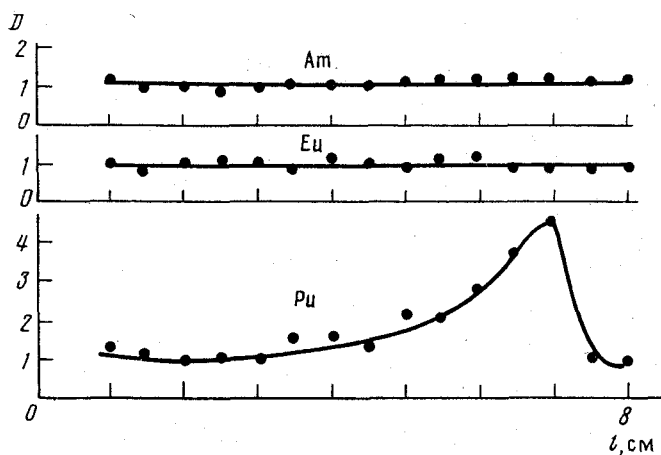


Рис. 6. Распределение Pu^{2+} , Eu^{2+} и Am^{2+} вдоль кристалла (l) при направленной кристаллизации NdBr_2 [55]

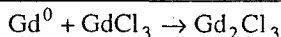
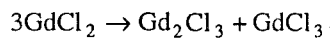
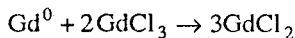
прямая 1). Таким образом Np^{2+} не образует димеров в расплавах и в этом отношении отличается от U, Pu и Cm [54].

Предположение об образовании димеров было подтверждено изучением поведения Pu^{2+} в процессе направленной кристаллизации NdBr_2 . В отличие от Am^{2+} или Eu^{2+} , у которых коэффициент сокристаллизации с NdBr_2 мало отличается от 1, коэффициент сокристаллизации Pu^{2+} характеризуется наличием максимума по мере протекания кристаллизации NdBr_2 (рис. 6) [52, 55]. Авторы объясняют образование максимума следующим образом. При движении кристаллизационной трубки из горячей зоны расплава в охлаждаемую зону, по мере понижения температуры идет процесс димеризации. Образующиеся димеры с высоким коэффициентом сокристаллизуются с матрицей NdBr_2 . Вследствие этого кристаллизующийся NdBr_2 как бы «высасывает» Pu^{2+} из расплава. Этому же способствует затруднение обратной диффузии димеризованного плутония в горячую зону расплава. В результате происходит значительное обеднение расплава плутонием, что приводит к прекращению димеризации и падению коэффициента сокристаллизации Pu на конечном этапе направленной кристаллизации. Опыты по направленной кристаллизации подтверждают аномальное поведение Pu^{2+} по сравнению с Am^{2+} и Eu^{2+} , обусловленное участием у Pu^{2+} d -орбиталей в химической связи.

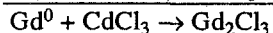
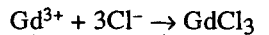
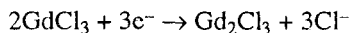
VI. СТАБИЛИЗАЦИЯ СОСТОЯНИЯ ОКИСЛЕНИЯ 2+ ЛАНТАНИДОВ И АКТИНИДОВ В КОНДЕНСИРОВАННЫХ КЛАСТЕРАХ

В последние годы был синтезирован ряд конденсированных кластеров редкоземельных элементов — соединений, имеющих состояние окисления от 1+ до 2,5+ [56–61]. В работе [60] установлено, что в образовании связи М — М принимают участие d -орбитали редкоземельных элементов. Впервые соединение Gd_2Cl_3 было получено при взаимодействии металлического Gd с расплавом трихлорида Gd [44]. Такой кластер представляет собой игольчатые кристаллы, построенные из цепи октаэдров атомов гадолиния, связанных друг с другом через общие ребра. Однако механизм образования кластера не был изучен.

Предполагались два возможных механизма образования кластера. В основе первого лежит диспропорционирование дихлорида гадолиния, образующегося в свою очередь при взаимодействии Gd^0 с GdCl_3 . Тогда:



Второй механизм предполагает восстановление металлическим гадолинием, сорбированным на кластере по механизму первичной сорбции иона трехвалентного гадолиния:



Суммарная реакция обоих процессов одна и та же, поэтому установить механизм образования кластера представлялось затруднительным. В то же время необходимо обратить внимание на то, что первый механизм предусматривает обязательное условие существования двухвалентного гадолиния. В этом случае, если в систему вводится микрокомпонент, также восстанавливающийся до состояния окисления 2+ и имеющий, как и Gd^{2+} , электронную конфигурацию $f^n - 1d^1$, то степень его сокристаллизации будет пропорциональна доле этого элемента в двухвалентном состоянии. Для второго механизма, предполагающего участие в сокристаллизации трехвалентной формы элемента, должна наблюдаться противоположная зависимость, т.е. ухудшение сокристаллизации при увеличении доли восстановленной формы сокристаллизующегося элемента.

Таблица 6

Коэффициенты сокристаллизации λ_1 и λ_2 для Np, Pu и Cm с Gd_2Cl_3 [17]

Δn	$E_{M^{3+}/M^{2+}}^0, В$	λ_1	λ_2
Np	-2,86	1,16	2,21
Pu	-2,59	0,072	2,03
Cm	-2,78	0,70	1,73

Авторами работы [62] были выведены уравнения, описывающие распределение микрокомпонента между твердой фазой Gd_2Cl_3 и расплавом $GdCl_3$ для обоих механизмов, а именно

$$\ln \frac{a}{a-x} = \frac{2(1+k)}{1+k \cdot \exp\left(\frac{\Delta E_{M-m}^0}{RT/F}\right)} \lambda_1 \cdot \ln \frac{2b}{2b-y} \quad (11)$$

для первого механизма и

$$\ln \frac{a}{a-x} = \frac{2(1+k) \cdot \exp\left(\frac{\Delta E_{M-m}^0}{RT/F}\right)}{1+k \cdot \exp\left(\frac{\Delta E_{M-m}^0}{RT/F}\right)} \lambda_2 \cdot \ln \frac{2b}{2b-y} \quad (12)$$

для второго механизма образования кластера (где a и b — исходное содержание микро- и макрокомпонента в расплаве $GdCl_3$, x и y — их содержание в кластере Gd_2Cl_3 , k — отношение концентраций $[Gd^{3+}]$ $[Gd^{2+}]$ в расплаве, λ — коэффициент сокристаллизации).

Из рассмотрения этих уравнений видно, что если $\Delta E_{M-m}^0 = 0$, то оба уравнения превращаются в

$$\ln \frac{a}{a-x} = 2\lambda \cdot \ln \frac{2b}{2b-y}, \quad (13)$$

и в этом случае нельзя выяснить механизм образования кластера. Следовательно, для установления механизма образования кластера необходимо определить коэффициент сокристаллизации λ для химически близких к Gd элементов, но отличающихся от гадолиния по значению стандартного окислительного потенциала пары M^{3+}/M^{2+} . Этим требованиям отвечают Np, Pu и Cm (табл. 2). Поскольку речь идет об актинидах с близкими ионными радиусами, то можно ожидать, что их коэффициенты сокристаллизации с Gd_2Cl_3 будут близки между собой.

В табл. 6 приведены значения коэффициентов сокристаллизации λ_1 и λ_2 Np, Pu и Cm с Gd_2Cl_3 , рассчитанные по уравнениям (11) и (12), описывающим соответственно первый и второй механизмы образования кластера [62].

Из табл. 6 видно, что значения λ_1 , полученные из предположения, что кристаллизация протекает по первому механизму, плохо согласуются между собой. Совершенно иначе обстоит дело при допущении правильности второго механизма сокристаллизации. Здесь значения λ_2 у всех трех элементов близки между собой, что и следовало ожидать для близких по свойствам элементов. Таким образом, авторы [62] пришли к выводу, что образование кластера Gd_2Cl_3 происходит через стадию сорбции трехва-

Таблица 7

**Значения коэффициентов сокристаллизации актинидов
с кластером Gd_2Cl_3**

Ап	Коэффициент сокристаллизации λ [17]	Ионный радиус Ap^{3+} , нм [65]
Pa	3,00	0,104
Np	2,21	0,101
Pu	2,03	0,100
Cm	1,73	0,097
Bk	1,20	0,096

лентного иона на поверхности растущего кристалла с последующим восстановлением Ln^{3+} до степени окисления +1,5.

Дальнейшие исследования показали, что не каждый трехвалентный ион может войти в матрицу Gd_2Cl_3 . Так, например, Nd^{3+} и Pu^{3+} , обладающие близкими ионными радиусами, равными соответственно 0,0983 и 0,100 нм, и практически одинаковыми стандартными окислительными потенциалами пар M^{3+}/M^{2+} (–2,62 и –2,59 В соответственно), ведут себя совершенно различно при сокристаллизации с кластером Gd_2Cl_3 . Плутоний сокристаллизуется, а Nd^{2+} не сокристаллизуется с Gd_2Cl_3 [17]. Объяснить это можно тем, что после сорбции трехзарядный ион за счет «электронного газа» в матрице Gd_2Cl_3 восстанавливается до низшего состояния окисления. При этом Pu, как следует из рис. 5, приобретает электронную конфигурацию, аналогичную Gd и за счет своих d -орбиталей принимает участие в химической связи. Иначе обстоит дело в случае Nd. Как видно из рис. 3, двухвалентный неодим не имеет валентных d -орбиталей и не может участвовать в построении кристаллической решетки Gd_2Cl_3 . Таким образом, на основании изучения сокристаллизации с Gd_2Cl_3 можно сделать вывод об электронной конфигурации f -элемента в двухвалентном состоянии. Здесь следует отметить, что некоторые элементы, характеризующиеся в расплаве электронной конфигурацией $f^n d^0$, например Pr, Eг или Ho, участвуют в сокристаллизации с Gd_2Cl_3 [63, 64]. Как видно из рис. 3 и 4, Pr и Eг лежат на пересечении прямых 1 и 2, соответствующих двум различным электронным конфигурациям ионов в двухвалентном состоянии, и незначительное возрастание энергии стабилизации d -уровня в кристалле Gd_2Cl_3 переводит все три названные выше элемента в конфигурацию $f^{n-1} d^1$. Что касается Ho, то его энергия fd -возбуждения на 0,13 эВ превышает энергию стабилизации в расплавах. Из этого следует вывод о том, что энергия стабилизации в матрице Gd_2Cl_3 примерно на 0,13 эВ превышает энергию стабилизации в хлоридном расплаве. Как показали наши последние исследования, то же самое относится к актинидам. Оказалось, что берклий, сокристаллизуется с Gd_2Cl_3 , в то время как в расплаве он имеет конфигурацию $[f^n d^0]^{2+}$. Это указывает на то, что в случае актинидов энергия стабилизации d -уровня в Gd_2Cl_3 по сравнению с расплавом возрастает на 0,2 эВ.

Существенную роль при сокристаллизации с кластером играет ионный радиус сокристаллизующегося элемента. Так, например, в ряду Pr — Ce — La коэффициент сокристаллизации с кластером Gd_2Cl_3 понижается от 0,5 у Pr до практически нулевой величины у La. Здесь следует заметить, что ионный радиус La^{3+} , который практически не сокристаллизуется с Gd_2Cl_3 , отличается от ионного радиуса Gd^{3+} примерно на 10%. Такое изменение ионного радиуса по Митчерлиху должно приводить к резкому снижению смешиваемости элементов в твердой фазе, что и наблюдается при изучении сокристаллизации Ce и, особенно, La с Gd_2Cl_3 [63]. Однако противоположная картина

зависимости коэффициентов сокристаллизации от ионного радиуса наблюдается у актинидов, где происходит уменьшение значения λ в ряду Pa — Np — Pu — Cm — Bk (табл. 7). Возможно, такая зависимость и сравнительно высокие значения λ у этих элементов связаны с тем, что помимо d -орбиталей в химической связи участвуют также и $5f$ -орбитали.

На основании изучения сокристаллизации Ln и An с матрицей Gd_2Cl_3 оказалось возможным ответить на вопрос о том, какие элементы этих семейств, находясь в двухвалентном состоянии, имеют конфигурацию валентных электронов, аналогичную Gd^{2+} . Среди лантанидов это — La, Ce, Pr, Gd, Tb, Er, Ho и Lu. К ним относится и Y, который также имеет d -электрон в двухвалентном состоянии. Из актинидов электронную конфигурацию с участием d -электрона имеют Pa, Np, Pu, Cm и Bk.

Таким образом, на основании экспериментальных данных и сведений об электронном строении свободных ионов Ln и An следует однозначный вывод о том, что значительное число элементов f -серий характеризуется в состоянии окисления $2+$ участием d -электрона в химической связи, что вызывает аномальную стабилизацию степени окисления $2+$ и проявляется в повышении окислительных потенциалов, увеличении энергий гидратации, способности образовывать димеры и кластеры.

* *

*

Основываясь на аномальной стабилизации лантанидов и актинидов в состоянии окисления $2+$ оказалось возможным восстановление La, Ce, Gd, Tb, U, Np, Pu и Cm до двухвалентного состояния. Установлено, что химические свойства таких ионов сходны со свойствами двухвалентного иттрия. До сих пор считалось, что двухвалентные лантаниды и актиниды являются аналогами щелочноземельных элементов. Это справедливо для таких элементов, как Eu, у которых энергия fd -возбуждения превышает энергию стабилизации d -уровня. У этих элементов стабильность двухвалентного состояния линейно зависит от энергии fd -возбуждения. В случае двухвалентных элементов, аналогов двухвалентного иттрия, стабильность двухвалентного состояния определяется не энергией fd -возбуждения, а факторами стабилизации d -уровня: расщеплением d -уровня в кристаллическом поле лигандов, ковалентностью связи с лигандами, димеризацией, а возможно, и другими.

Оказалось, что элементы одного и того же семейства, например Ln или An, в зависимости от энергии $f-d$ возбуждения могут быть аналогами s - или d -групп элементов Периодической системы Менделеева [66].

Обнаруженное постоянство стандартного окислительного потенциала пар An^{3+}/An^{2+} для U, Np, Pu и Cm позволяет прогнозировать значение этой величины для Ac и Pa (между $-2,6$ и $-2,9$ В). В литературе полностью отсутствуют сведения о возможности существования Pa в двухвалентном состоянии. Что касается Ac^{2+} , то по данным работы [67] его потенциал равен $-1,5$ В, а [68] выше $-1,6$ В. Обе величины, по-видимому, завышены.

Несомненно, что дальнейшие исследования позволят установить много нового и необычайного в свойствах f -элементов с аномальной стабильностью состояния окисления $2+$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Connick R.E. // J. Chem. Soc. Suppl. 1949. № 235.
2. Каневский Е.А. // Докл. АН СССР. 1981. Т. 257. С. 926.
3. Nugent L.J., Baybarz R.D., Burnett J.L., Ryan J.L. // J. Phys. Chem. 1973. V. 77. P. 1528.
4. Iorgensen C.K. // Chem. Phys. Lett. 1968. V. 2. P. 549.
5. Johnson D.A. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1974. P. 1671.
6. Druding L.F., Corbett J.D., Ramsey B.N. // Inorg. Chem. 1963. V. 2. P. 869.
7. Druding L.F., Corbett J.D. // J. Amer. Chem. Soc. 1959. V. 81. P. 5512.

8. Мухеев Н.Б., Спицын В.И., Ауэрман Л.Н. и др. // Радиохимия. 1976. Т. 18. С. 556.
9. Corbett J.D., MacCollum B.C. // Inorg. Chem. 1956. V. 5. P. 538.
10. Loechner U., Corbett J.D. // Ibid. 1975. 14. P. 426.
11. Мухеев Н.Б., Коршунов Б.Г., Ауэрман Л.Н. и др. // Радиохимия. 1981. Т. 23. С. 624.
12. Caro P.E., Corbett J.D. // J. Less-Comm. Metals. 1969. V. 18. P.1.
13. Baybarz R.D., Asprey L.B., Strause C.E., Fukushima E. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1972. V. 34. P. 3427.
14. Мухеев Н.Б., Дьячкова Р.А., Спицын В.И. // Докл. АН СССР. 1979. Т. 244. С. 109.
15. Мухеев Н.Б., Спицын В.И., Каменская А.Н. и др. // Радиохимия. 1972. Т. 14. С. 486.
16. Мухеев Н.Б., Спицын В.И., Гвоздев Б.А. и др. // Докл. АН СССР. 1971. Т. 201. С. 1393.
17. Mikheev N.B., Kamenskaya A.N. // Coord. Chem. Rev. 1991. V. 109. P. 1.
18. Martin W.C., Zalubas R., Hagan L. // Atomic Energy Levels — The Rare-Earth Elements /NSRDS-NBS. 1978. № 60.
19. Vander Sluis K.L., Nugent L.J. // J. Opt. Soc. Amer. 1974. V. 64. P. 687.
20. Mikheev N.B., Dyachkova R.A., Auerman L.N. // Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 1981. V. 108(3). P. 249.
21. Спицын В.И., Мухеев Н.Б., Ауэрман Л.Н. // Докл. АН СССР. 1981. Т. 261. С. 1154.
22. Мухеев Н.Б., Ауэрман Л.Н., Дьячкова Р.А., Румер И.А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1982. С. 818.
23. Мухеев Н.Б., Дьячкова Р.А., Ауэрман Л.Н., Румер И.А. // Радиохимия. 1982. Т. 24. С. 112.
24. Мухеев Н.Б., Ауэрман Л.Н., Румер И.А., Дьячкова Р.А. // Там же. 1983. Т. 25. С. 65.
25. Мухеев Н.Б., Ауэрман Л.Н., Румер И.А. // Журн. неорганич. химии. 1983. Т. 28. С. 1329.
26. Мухеев Н.Б., Ауэрман Л.Н., Румер И.А. // Радиохимия. 1984. Т. 26. С. 718.
27. Мухеев Н.Б., Ауэрман Л.Н., Румер И.А., Кулюхин С.А. // Там же. 1984. Т. 26. С. 415.
28. Мухеев Н.Б., Ауэрман Л.Н., Румер И.А. // Там же. 1984. Т. 26. С. 646.
29. Mikheev N.B., Auerman L.N., Rumer I.A. // Inorg. Chim. Acta. 1985. V. 109. P. 217.
30. Morss L.R., McCue M.C. // Inorg. Chem. 1975. V. 14. P. 1624.
31. Hobart D.E. Ph. D. Thesis. University of Tennessee. Knoxville. 1981.
32. Мухеев Н.Б., Спицын В.И., Каменская А.Н. и др. // Радиохимия. 1978. Т. 20. С. 564.
33. Мухеев Н.Б., Румер И.А. // Там же. 1972. Т. 24. С. 492.
34. Musikas C., Haire R.G., Peterson J.R. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1981. V. 43. P. 2935.
35. Johnson K.E., Mackenzie J.R. // J. Electrochem. Soc. Electrochem. Science. 1969. V. 116. P. 1697.
36. Myasoedov B.F., Kulyako J.M., Sklyarenko I.S. // Inorg. Nucl. Chem. Lett. 1972. V. 8. P. 433.
37. Friedman H.A., Stokely J.R., Baybarz R.D. // Inorg. Nucl. Chem. Lett. 1972. V. 8. P. 433.
38. Мухеев Н.Б., Ауэрман Л.Н., Румер И.А. // Электрохимия. 1987. Т. 33. С. 638.
39. Лантаноиды / Под ред. Минкина В.И. Ростов н/Д: Изд-во Рост. ун-та. 1980. С. 26.
40. Борин Л.Л., Карелин А.И. // Термодинамика окислительно-восстановительных процессов в технологии актиноидов. М.: Атомиздат. 1977. С. 207.
41. Браун Д. // Галогениды лантанидов и актиноидов. М.: Атомиздат. 1972. С. 161.
42. Bronstein H.R. // J. Phys. Chem. 1969. V. 73. P. 1320.
43. Druding L.F., Corbett J.D. // J. Amer. Chem. Soc. 1961. V. 83. P. 2462.
44. Mee J.E., Corbett J.D. // Inorg. Chem. 1965. V. 4. P. 88.
45. Corbett J.D., Pollard D.L., Mee J.D. // Ibid. 1966. V. 5. P. 761.
46. Johnson K.W.R., Leary J.A. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1964. V. 26. P. 103.
47. Мухеев Н.Б., Румер И.Л., Ауэрман Л.Н. // Радиохимия. 1985. Т. 27. С. 539.
48. Мухеев Н.Б. // Там же. 1988. Т. 30. С. 297.
49. Johnson K.E., Sandoe J.N. // J. Chem. Soc. A. 1969. P. 1694.
50. Мухеев Н.Б., Казакевич М.З., Румер И.Л. // Радиохимия. 1990. Т. 32. С. 40.
51. Mikheev N.B., Rumer I.A., Auerman L.N. // Radiochem. Radioanal. Letters. 1983. V. 59. P. 317.
52. Мухеев Н.Б. // Радиохимия. 1988. Т. 30. С. 16.
53. Мухеев Н.Б., Мерц Е.Р. // Там же. 1990. Т. 32. С. 1.
54. Мухеев Н.Б., Румер И.А., Казакевич М.З. // Там же. 1991. Т. 33. С. 9.
55. Мухеев Н.Б., Казакевич М.З., Румер И.А. // Там же. 1986. Т. 28. С. 773.
56. Mattausch H.J., Hendricks J.B., Eger R. et al. // Inorg. Chem. 1980. V. 19. P. 2128.
57. Simon A., Holzer N., Mattausch H.J. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1979. B. 456. S. 207.
58. Mattausch H.J., Simon A., Holzer N., Eger R. // Ibid. 1980. B. 466. S. 7.
59. Simon A. // Angew. Chem. Int. (Ed. Enge) 1981. V. 20. P. 1.
60. Ebbinghaus G., Simon A., Griffith A. // Z. Naturforsch. 1982. B. 37a. S. 564.
61. Simon A. // J. Solid State Chem. 1985. V. 57. P. 2.
62. Мухеев Н.Б., Румер И.А., Каменская А.Н., Казакевич М.З. // Радиохимия. 1989. Т. 31. С. 23.
63. Мухеев Н.Б., Каменская А.Н., Румер И.А. // Там же. 1991. Т. 33. С. 10.
64. Мухеев Н.Б., Каменская А.Н., Румер И.А. // Там же. 1991. Т. 33. С. 13.
65. Shannon R.D. // Acta Cryst. 1976. V. A32. P. 751.
66. Mikheev N.B. // Naturwissenschaften. 1989. B. 76. S. 107.
67. David F. // Radiochem. Radioanal. Lett. 1970. V. 5. P. 275.
68. Yamana H., Mitsugashira T., Shiokawa Y. et al. // J. Radioanal. Chem. 1983. V. 76. P. 16.

ANOMALOUS STABILIZATION OF LANTANIDES
AND ACTINIDES OXIDATION STATE 2+

Mikheev N.B., Auerman L.N., Rumer I.A., Kamenskaya A.N., Kazakevitch M.Z.

The review covers the description of phenomenon of anomalous stabilization of the 2+ oxidation state of lanthanide and actinide series. The reason for this type of stabilization lays in the decrease of *d*-orbital energy due to the splitting of the *d*-level in the ligand field and the *d*-electron participation in the chemical bond.

The bibliography includes 68 references.