

Термодинамические свойства галогенидных соединений четырехвалентных трансактинидов в растворах, газообразном и кристаллическом состояниях[†]

Г.В.Ионова

Институт физической химии Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский просп., 31, факс (095)335–1778

Систематизированы экспериментальные и теоретические данные о структуре и свойствах производных трансактинидов TAn^{IV} : Rf ($Z = 104$), Db ($Z = 105$), Sg ($Z = 106$), Bh ($Z = 107$), Hs ($Z = 108$), Mt ($Z = 109$) и ^{110}TAn ($Z = 110$). Рассмотрен вопрос о положении TAn в Периодической системе Менделеева и проведено сопоставление свойств соединений $6d$ -, $5f$ -, $5d$ -, $4d$ - и $3d$ -элементов. Сформулированы закономерности в изменении термодинамических характеристик соединений TAn^{IV} в зависимости от атомного номера $Z(TAn)$. Проанализированы особенности изменений термодинамических свойств при образовании нитратных, фторидных и хлоридных комплексов TAn^{IV} в растворах.

Библиография — 140 ссылок.

Оглавление

I. Введение	461
II. Структурные свойства: ковалентные и ионные радиусы, межатомные расстояния	463
III. Стандартные энталпии образования газообразных и кристаллических тетрагалогенидов	464
IV. Летучесть трансактинидных соединений в зависимости от их строения в твердом и газообразном состояниях	467
V. Стандартные энталпии образования газообразных анионов MCl_6^{2-} и сродство тетрахлоридов к ионам хлора	470
VI. Поведение трансактинидов в растворах	471
VII. Стандартные энталпии образования кристаллических соединений $\Delta_fH^\circ(A_2MCl_6)$	473
VIII. Заключение	473

I. Введение

Теоретическое изучение химических свойств тяжелых элементов $^{1-10}$ — актинидов (An) и трансактинидов (TAn) — предполагает оценку влияния релятивистских эффектов (р.э.) на эти свойства. Одно из основных положений теории относительности связано с тем, что скорость частицы не может быть больше скорости света, что следует из зависимости массы от скорости:

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - (v/c)^2}},$$

где m — масса движущейся частицы, m_0 — масса частицы в состоянии покоя, v — скорость частицы, c — скорость света.

Г.В.Ионова. Профессор, доктор химических наук, заведующая лабораторией квантовой химии ИФХ РАН. Телефон: (095)429–9466, e-mail: ionova@ipc.rssi.ru

Область научных интересов: квантовая химия, теоретическая неорганическая химия, термодинамика, электронное строение соединений переходных металлов, актинидов, лантанидов и трансактинидов.

Дата поступления 12 февраля 2002 г.

Поскольку в выражении для боровского радиуса (a_0) масса входит в знаменатель, релятивистский средний радиус будет меньше, чем нерелятивистский:

$$a_0 = \frac{h^2}{\pi m Z^2 e^2},$$

где h — постоянная Планка, Z — заряд атома, e — заряд электрона.

Возможны три типа влияния р.э. на электронные оболочки атомов.

1. Сжатие s -, $p_{1/2}$ - и $p_{3/2}$ -оболочек и, следовательно, их энергетическая стабилизация; при этом сжатие s - и $p_{1/2}$ -оболочек примерно одинаково, а $p_{3/2}$ -оболочек — намного меньше.

2. Расширение f - и d -оболочек: s - и $p_{1/2}$ -электроны экранируют ядерное притяжение более эффективно, чем f - и d -электроны, поэтому последние притягиваются к ядру слабее, становятся более диффузными и энергетически дестабилизованными.

3. Спин-орбитальное расщепление, которое увеличивается с увеличением Z .

Помимо р.э. на s -, p -, d - и f -электроны оказывают влияние и нерелятивистские оболочечные эффекты. Представляется целесообразным рассмотреть три типа влияния р.э. на физико-химические свойства тяжелых элементов.

[†] Посвящается В.И.Спицыну в связи со 100-летием со дня рождения.

1. Релятивистские эффекты полностью определяют какое-либо свойство и закономерность его изменения в группе или периоде.

2. Релятивистские эффекты усиливают свойство, но закономерность его изменения обусловливается нерелятивистскими оболочечными эффектами.

3. Релятивистские и нерелятивистские оболочечные эффекты действуют в противоположных направлениях.

При переходе от $3d$ - к $4d$ -, $5d$ - и $6d$ -элементам радиусы атомов увеличиваются и вследствие нерелятивистских оболочечных эффектов d - и s -орбитали становятся более диффузными. При этом р.э. приводят к дестабилизации d -орбиталей и стабилизации s -орбиталей. Таким образом, в случае d -орбиталей р.э. и оболочечные эффекты действуют в одном направлении, усиливая друг друга, а в случае s -атомных орбиталей ($4s$, $5s$, $6s$, $7s$) — в противоположных направлениях, компенсируя друг друга.

При переходе от $3d$ - к $4d$ -элементам происходит усиление релятивистской стабилизации $5s$ -электронов по сравнению с $4s$ -электронами, тогда как при переходе от $4d$ - к $5d$ -элементам на релятивистскую стабилизацию $5s$ - и $6s$ -электронов накладывается эффект лантанидного сжатия, дополнительно стабилизирующими $6s$ -электроны. Если предположить, что релятивистская стабилизация валентных s -электронов преобладает над дестабилизирующими оболочечными эффектами, то следовало бы ожидать регулярного увеличения потенциалов ионизации (ПИ) в группах $Ti-Zr-Hf$, $Cu-Ag-Au$ и др. Но ПИ в группах меняются нерегулярно, что отражает сложную схему компенсационных эффектов.

Так, при переходе от $3d$ - к $4d$ -элементам вместо ожидаемого увеличения ПИ вследствие более сильной релятивистской стабилизации $5s$ -электронов по сравнению с $4s$ -электронами, ПИ для всех элементов, кроме Zr и Mo , уменьшаются. Даже в свободных атомах нельзя разделить влияние разных эффектов — оболочечных, релятивистских, лантанидного сжатия и др. — на их свойства. Тем более нельзя разделить вклад этих эффектов в химические свойства соединений. Это можно сделать только теоретически при проведении расчетов без учета и с учетом р.э. Однако расчеты без учета р.э. соответствуют гипотетическим системам, а не реально существующим атомам и молекулам, и критерием важности влияния р.э. на свойства тяжелых элементов может быть только эксперимент.

Актиниды ($Z = 89$ – 103) предшествуют трансактинидным элементам ($Z \geq 104$). Влияние р.э. на свойства актинидов, лантанидов (Ln) и трансактинидов было проанализировано в работах^{1–6}. В числе важных проявлений р.э. в актинидах отмечалось существование высоких степеней окисления U , Np , Pu , Am и валентности 4–5 в металлическом состоянии для легких актинидов, что нехарактерно для лантанидов.

Вместе с тем отмечалось,¹ что хотя вклад р.э. в свойства тяжелых элементов важен, его не следует переоценивать. Можно привести многочисленные примеры, когда против всякого ожидания р.э. не проявляются в свойствах An . Особенно важно проанализировать влияние р.э. на свойства тяжелых An ($Z = 98$ – 103), которые предшествуют трансактинидам ($Z \geq 104$).

Так, релятивистская дестабилизация $5f$ -электронов увеличивается с ростом $Z(An)$. Казалось бы, это должно привести к стабилизации высоких степеней окисления не только для легких, но и для тяжелых актинидов. Однако экспериментально был обнаружен противоположный эффект — стабилизация двухвалентного состояния к концу серии актинидов. Таким образом, эффект актинидного сжатия оказывается намного сильнее релятивистской дестабилизации $5f$ -электронов для An с $Z > 96$.

Еще один пример, который детально анализируется в работе⁴ на основе приведенных в ней литературных данных, — связь изменения энталпий сублимации $\Delta_s H^\circ$ лантанидов и актинидов с их валентностью V в металлическом состоянии. Если бы р.э. оказывали влияние на энталпию сублимации, следовало ожидать, что V_{An} будет больше V_{Ln} во всем ряду An и Ln . Однако для тяжелых An и Ln экспериментально установлена другая закономерность: $V_{Ln} > V_{An}$, что находится в полном противоречии с предположением об определяющем влиянии р.э. на свойства тяжелых An (от Cf ($Z = 98$) до No ($Z = 102$)).

Выдвинута идея, которая была подтверждена расчетами,⁷ что сильные р.э. нарушают строгую логику Периодической системы Менделеева, вследствие чего Lr за счет релятивистской стабилизации $7p_{1/2}$ -электрона будет иметь электронную конфигурацию основного состояния $5f^{14} 7s^2 7p_{1/2}$ ($^2P_{1/2}^0$), т.е. он будет аналогом элементов подгруппы Ga , а не Lu . Вероятно, р.э. в расчетах⁷ оказались завышенными, поскольку эта идея не была подтверждена экспериментально. Следует отметить, что химики, по-видимому, отказались от идеи релятивистской стабилизации $7p_{1/2}$ -электрона. В цитированных в обзоре⁴ работах Lr рассматривается как аналог Lu и приводится значение $\Delta_s H^\circ(Lr) \approx 4$ эВ, близкое к значениям $\Delta_s H^\circ$ для Sc , Y , La , Gd , Lu , Ac и Cm (а не ~ 2 эВ как для In , Ga , Tl). Все приводимые химики оценки термодинамических свойств как для аква-ионов Lr^{III} , так и для твердых галогенидов, оксидов, сульфидов близки к соответствующим значениям для соединений Cm .

Высказывалась гипотеза,⁸ что наиболее важные химические аномалии во второй половине Периодической системы Менделеева обусловлены р.э. В качестве примера в многочисленных публикациях приводят химическое различие между Ag и Au , обусловленное так называемым «золотым релятивистским максимумом». Однако в такой интерпретации не учитывается специфика электронной структуры атома Ag (см.^{9,10}). Из 27 элементов $3d$ -, $4d$ -, $5d$ -серий от Sc до Au атом Ag имеет наиболее стабильные d -электроны: энергия возбуждения $4d$ -электрона из электронной конфигурации $Ag(4d^{10}5s)$ больше, чем для любого другого d -элемента. Именно локальный нерелятивистский оболочечный эффект для Ag в значительной степени обуславливает химическую разницу между Ag и Au .

Экспериментальные данные^{11–20} в области химии резерфордия (Rf), дубния (Db), сиборгия (Sg), бория (Bh) и хассия (Hs) позволяют делать некоторые обобщения и прогнозы. Однако к настоящему времени не измерено ни одно свойство TAn , которое можно однозначно интерпретировать как проявление р.э.⁹ В работах^{8,9,21} отмечается, что при объяснении свойств TAn требуется взвешенный анализ роли релятивистских и нерелятивистских эффектов.

К свойствам, в которых проявление спин-орбитальных р.э. можно подтвердить экспериментально, относятся спектральные и магнитные, зависящие от энергии спин-орбитального расщепления и тонкой структуры энергетических уровней. Но их изучение — дело будущих исследований. А пока основными направлениями исследования свойств TAn являются изучение поведения TAn в газовом состоянии (в первую очередь, измерение летучести галогенидов и оксидов^{11,14,17}) и изучение комплексообразования TAn в растворах.^{12,15,16,18,19}

Общая стратегия исследования свойств TAn , основы которой заложены Флеровым и Зварой (ИОЯИ (г. Дубна)), заключается в сравнении свойств элементов в высших состояниях окисления по группам: $Rf-Hf-Zr$, $Db-Ta-Nb$, $Sg-W-Mo$, $Bh-Re-Tc$ и $Hs-Os-Ru$. В современных литературных источниках можно выделить три точки зрения на положение и место TAn по отношению к $4d$ -, $5d$ - и $5f$ -элементам.

1. Релятивистские эффекты приводят к инверсии в тенденции изменения свойств^{14, 15, 19} при переходе от 5d- к 6d-элементам, т.е. порядок изменения свойств становится 4d-6d-5d, поэтому химические свойства TAn не могут экстраполироваться внутри группы. Для элементов IV группы этот вывод основывался на квантово-химическом расчете эффективных зарядов q на атомах M в газообразных молекулах MCl_4 , которые равны +1.18, +1.04 и +1.07 для Zr, Hf и Rf соответственно. Немонотонное изменение зарядов $q(Zr) > q(Rf) > q(Hf)$ было использовано для объяснения процессов, происходящих в растворах (комплексообразование,^{15, 16} гидролиз¹⁹), а также в твердом состоянии (энталпия сублимации¹⁴).

2. Трансактиниды логически продолжают закономерности, характерные для d-элементов, т.е. происходит переход 4d-5d-6d без всякой инверсии в свойствах.¹⁷

3. В химических свойствах TAn проявляется аналогия со свойствами предшествующих элементов-актинидов (Rf-Th).¹²

В настоящем обзоре проанализированы термодинамические свойства соединений TAn^{IV} в газовой фазе, водных растворах и в кристаллическом состоянии, проведено их сравнение со свойствами соединений 3d-, 4d-, 5d- и 5f-серий. В качестве объектов исследования были выбраны хлориды и бромиды, которые существуют как для TAn^{IV} , так и для An^{IV} и переходных d-элементов M^{IV}.

При сравнении свойств TAn с их d-аналогами по группам и с An (Rf-Zr-Hf-Th; Db-Nb-Ta-Ra и т.д.) исследователям приходится вновь возвращаться к изучению свойств аналогов, так как необходимо сравнивать результаты, полученные в одинаковых условиях. При этом новые экспериментальные результаты для 4d-, 5d-, 5f-элементов не всегда совпадают с ранними даже качественно. Чтобы понять причины несоответствия, в обзоре рассмотрены как современные литературные данные (1990–2002 гг.), так и более ранние (1960–1975 гг.).

II. Структурные свойства: ковалентные и ионные радиусы, межатомные расстояния

В монографии²² отмечалось, что в соединениях A_2MX_6 , где A = K, Rb, Cs, X = Cl, Br, например в K_2PtCl_6 , измеренное расстояние r_{Pt-Cl} , равное 2.34 Å, отличается от суммы ионных радиусов Cl^- и Pt^{4+} (1.81 Å + 0.62 Å = 2.43 Å). На этом основании был сделан вывод, что связи M–X в этих соединениях имеют скорее ковалентный характер, чем ионный, поэтому нельзя использовать значения r_{ion} для вычисления расстояний r_{M-X} . Позднее²³ наряду с r_{ion} для 4d- и 5d-элементов стали приводить и ковалентные радиусы r_{cov} .

Оказалось, что измеренные расстояния r_{M-X} в соединениях 4d- и 5d-элементов связаны с радиусами максимальной электронной плотности $r_{max}(nd)$ для 4d- и 5d-АО в электронных конфигурациях основного состояния газообразных атомов линейным соотношением

$$r_{M-X} = ar_{max}(nd) + c, \quad (1)$$

где a и c — коэффициенты, $n = 4, 5$.

Таким образом, если известны $r_{max}(nd)$ для всех элементов 4d-, 5d- и 6d-серий и расстояния r_{M-X} в соединениях 4d- и 5d-элементов, то можно оценить соответствующие расстояния в соединениях 6d-элементов. В работе²⁴ релятивистским методом Дирака–Фока были рассчитаны $r_{max}(nd)$ для атомов 4d-, 5d- и 6d-серий. В газообразных молекулах MCl_4 были измерены r_{M-Cl} для M = Ti, V, Zr, Hf, Mo, W, а в твердых солях A_2MCl_6 (A = K, Rb, Cs) — для M = Ti, Zr, Mo, Tc, Pd, Hf, W, Re, Ir, Os, Pt.^{25–38} Расстояния r_{M-X} в соединениях 4d- и 5d-элементов были измерены,^{25–38} а расстояния $r_{max}(nd)$ для атомов 4d-, 5d-, 6d-серий, усредненные по степеням вырождения квантовых чисел $j = 1 \pm 0.5$, рассчитаны.²⁴ Соотношение (1) было использовано для оценки структурных параметров в соединениях TAn^{IV} (см.^{4, 21}), таких как r_{M-X} и $r_{cov} = r_{M-X} - r_X$ (X = Cl, $r_{Cl} = 0.99$ Å; X = Br, $r_{Br} = 1.14$ Å).

Структурные данные для TAn^{IV} : r_{cov} (КЧ = 4) и r_{cov} (КЧ = 6), r_{M-Cl} и r_{M-Br} в газообразных и кристаллических тетрагалогенидах, r_{M-Cl} в газообразных анионах MCl_6^{2-} , постоянные решеток a для A_2TAnCl_6 (A = K, Rb, Cs) приведены в табл. 1.

Хотя использование r_{ion} для оценки расстояния Pt–Cl в анионе $PtCl_6^{2-}$ завышает его на 0.09 Å (см.²²), ионные радиусы для 3d-, 4d- и 5d-элементов приводятся во всех кристаллохимических таблицах, поскольку для фиксированных степеней окисления и КЧ они определяют тенденцию в изменении структурных свойств вдоль серии и по группам. Впервые ионный радиус Rf^{IV} был рассчитан 30 лет назад,³⁹ однако позже были выполнены работы по его уточнению.^{40, 41} Для КЧ = 6 были оценены значения $r_{ion}(Rf^{IV}) = 0.74$ (см.⁴¹), 0.75 (см.³⁹) и 0.79 Å (см.⁴⁰).

Величину $r_{ion}(TAn^{IV})$ можно оценить на основании экстраполяции r_{ion} более легких аналогов 4d-, 5d- и 5f-серий. С одной стороны, $r(M^{IV})$ для трансактинидов были оце-

Таблица 1. Радиусы максимальной электронной плотности $r_{max}(6d)$, ковалентные и ионные (r_{cov} , r_{ion}) радиусы TAn^{IV} для КЧ = 4 и 6, расстояния r_{M-X} в газообразных молекулах MX_4 и анионах MX_6^{2-} , а также в кристаллических соединениях MCl_4 (см.⁴). Постоянные решеток a для A_2MCl_6 (A = K, Rb, Cs). Все значения приведены в ангстремах.

Структурные параметры	Трансактиниды (M)						
	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	^{110}TAn
$r_{max}(6d)$ (см. ^a)	1.0417	0.976	0.924	0.881	0.846	0.814	0.786
r_{cov} (КЧ = 4)	1.427	1.389	1.359	1.334	1.314	1.296	1.279
r_{cov} (КЧ = 6)	1.551	1.514	1.486	1.462	1.442	1.424	1.409
r_{ion} (КЧ = 6)	0.78 (см. ^b)	0.76	0.73	0.72	0.70	0.69	0.68
	0.74 (см. ^c)	—	—	—	—	—	—
	0.75 (см. ^d)	—	—	—	—	—	—
	0.79 (см. ^e)	—	—	—	—	—	—
r_{M-Cl} (MCl_4 , g)	2.417	2.379	2.349	2.324	2.304	2.286	2.269
r_{M-Cl} (MCl_6^{2-} , g)	2.541	2.504	2.476	2.452	2.432	2.414	2.399
r_{M-Cl} (MCl_4 , c)	2.556	2.532	2.507	2.465	2.439	2.414	2.372
r_{M-Br} (MBr_4 , g)	2.567	2.529	2.499	2.474	2.454	2.436	2.419
r_{M-Br} (MBr_6^{2-} , g)	2.691	2.654	2.626	2.602	2.582	2.564	2.549
$a(K_2MCl_6)$ ^f	10.09	9.99	9.92	9.86	9.82	9.80	9.79
$a(Rb_2MCl_6)$ ^f	10.19	10.11	10.05	10.04	9.99	9.99	9.99
$a(Cs_2MCl_6)$ ^f	10.40	10.35	10.31	10.30	10.26	10.26	10.26

^a Данные работы²⁴; ^b данные работ^{4, 21}; ^c данные работы⁴¹; ^d данные работы³⁹ и расчеты автора; ^e данные работы⁴⁰; ^f данные автора.

нены²¹ с использованием $r_{\text{ион}}(\text{M}^{\text{IV}})$ ⁴² для элементов 4d- и 5d-серий и рассчитанных $r_{\text{ков}}$ для элементов 4d-, 5d- и 6d-серий. Для $r_{\text{ион}}(\text{Rf}^{\text{IV}})$ было получено значение 0.78 Å (см. табл. 1). С другой стороны, $r(\text{TAn}^{\text{IV}})$ были оценены на основании данных, полученных для An. Соединения TAn^{IV} ($Z = 104 - 110$) продолжают серию соединений An^{IV}, которые были синтезированы для всех актинидов от Th ($Z = 90$) до Es ($Z = 99$). Известны ионные радиусы $r_{\text{ион}}(\text{An}^{\text{IV}})$ для КЧ = 6 и 8 (см.⁴³). Для КЧ = 6 они уменьшаются при переходе от Th^{IV} ($r_{\text{ион}} = 0.932$ Å) к Es^{IV} ($r_{\text{ион}} = 0.812$ Å) в соответствии со степенной зависимостью от Z . На основании этой зависимости было оценено значение $r_{\text{ион}}(\text{Rf}^{\text{IV}}) = 0.75$ Å. Таким образом, первое значение (0.78 Å) отражает ковалентный характер связей, присущий соединениям d-элементов, а второе (0.75 Å) — более ионный, присущий актинидам. Это указывает на двойственный характер TAn, проявляющих аналогию как с элементами 4d- и 5d-серий, так и с актинидами. Для КЧ = 8 рассчитанное значение $r_{\text{ион}}(\text{Rf}^{\text{IV}})$ составляет 0.836 Å.²¹

Не все кристаллические соединения MX₄ в 4d- и 5d-сериях изоструктурны,^{25–38} но во всех КЧ = 6, а не 4. Как правило, для этих соединений наблюдается искаженная октаэдрическая координация атома M, наличие мостиковых и концевых атомов X. Так, $r_{\text{Zr}-\text{Cl}}$ в ZrCl₄ имеют значения от 2.307 до 2.655 Å (см.⁴⁴). Полагают,^{4,21} что в кристаллических тетрагалогенидах элементов 6d-серии КЧ также равно 6. Усредненные $r_{\text{M}-\text{X}}$ в MX₄ в кристаллическом (c) состоянии для M = Zr, Hf, Nb, Ta, Mo, W, Tc, Re, Os зависят линейно от $r_{\text{max}}(nd)$. Это позволило оценить $r_{\text{M}-\text{X}}$ в галогенидных соединениях TAn исходя из известных²⁴ значений $r_{\text{max}}(6d)$ (см. табл. 1). Хотя и в анионах MCl₆²⁻ в газовой (g) фазе, и в хлоридах MCl₄(c) КЧ = 6, но в анионах, в отличие от твердых хлоридов, все связи концевые, что может приводить к небольшой разнице в расстояниях $r_{\text{M}-\text{Cl}}$.

III. Стандартные энталпии образования газообразных и кристаллических тетрагалогенидов

Из представленных в ряде публикаций термодинамических^{45–66} и структурных данных^{25–38, 67–76} для тетрагалогенидов 3d-, 4d-, 5d- и 5f-элементов в газовой фазе и в кристаллическом состоянии удалось выделить общие параметры, которые затем были использованы для расчета стан-

дартных энталпий образования соединений MX₄ $\Delta_f H^\circ(\text{MX}_4, \text{g})$ для всех серий элементов, включая TAn (см.⁶⁷), и предсказать значения $\Delta_f H^\circ(\text{MX}_4, \text{g})$ на основе уравнения

$$\Delta_f H^\circ(\text{MX}_4, \text{g}) = \Delta_s H^\circ(\text{M}) + 4\Delta_f H^\circ(\text{X}, \text{g}) - \left(a - \frac{b}{r(\text{M}-\text{X})} \right), \quad (2)$$

где $\Delta_s H^\circ(\text{M})$ — стандартная энталпия сублимации M, $\Delta_f H^\circ(\text{X}, \text{g})$ — стандартная энталпия образования газообразных атомов X, $a - b/r(\text{M}-\text{X})$ — энергия всех связей $D(\text{MX}_4, \text{g})$ в газообразных молекулах MX₄, a и b — коэффициенты. Подобное приближение использовали для расчета термодинамических свойств соединений An и Ln (в том числе аквационов) и их редокс-потенциалов.^{45–48, 53, 59, 60, 67} Исходя из значений $\Delta_f H^\circ(\text{MCl}_4, \text{g})$, измеренных^{30, 49–55} для M = Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo, Ru, Hf, Ta, W, Os, удалось определить коэффициенты a и b и рассчитать $D(\text{MX}_4, \text{g})$ и $\Delta_f H^\circ(\text{MCl}_4, \text{g})$ для всех TAn, а также для Rh, Ir и Pd, Pt. Для An = Th, U, Pu значения $\Delta_f H^\circ(\text{AnCl}_4, \text{g})$ были измерены,^{58, 61, 63, 64} а для Am, Cm, Bk, Cf, Es они были оценены.⁴⁸ Значения $\Delta_f H^\circ(\text{MCl}_4, \text{g})$ для TAn приведены в табл. 2 (расчеты выполнены автором). На рис. 1 сопоставлены значения стандартных энталпий образования газообразных тетрахлоридов для 4d-, 5d-, 6d- и 5f-серий.

Как видно из рис. 1, термодинамическая стабильность тетрахлоридов трансактинидов уменьшается с увеличением числа разрывающихся электронов от RfCl₄ к тетрахлориду ¹¹⁰TAn. Та же тенденция наблюдается и для тетрахлоридов 4d- и 5d-элементов: RuCl₄ и OsCl₄ имеют максимальные (наиболее положительные) значения энталпий образования. Уменьшение термодинамической стабильности вдоль TAn-серии предсказана и для газообразных тетрабромидов. В IV–VIII группах термодинамическая стабильность газообразных тетрагалогенидов увеличивается при переходе от легких к тяжелым элементам в последовательности 4d < 5d < 6d, 4d ≈ 5d < 6d и 4d > 6d > 5d.

Теоретические аспекты сопоставления 5f- и 6d-элементов имеют давнюю историю. Еще Захариазен⁵⁷ выдвинул торидную теорию, согласно которой актиниды рассматривались как типичные 6d-металлы. Эта теория неоднократно подвергалась критике, однако она содержит рациональное зерно — подобие некоторых химических свойств соединений 5f- и 6d-элементов, — что признается правильным и в настоящее вре-

Таблица 2. Термодинамические параметры соединений трансактинидов (кДж·моль⁻¹)

Термодинамические параметры	Трансактиниды (M)						
	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	¹¹⁰ TAn
$\Delta_s H^\circ$	634	769	836	732	791	661	527
$\Delta_f H^\circ(\text{MCl}_4, \text{g})$	-971	-707	-522	-489	-313	-381	-384
$\Delta_f H^\circ(\text{MCl}_4, \text{c})$	-1077	-848	-680	-620	-460	-493	-461
$\Delta_s H^\circ(\text{MCl}_4)$	106	141	158	131	147	112	77
$\Delta_f H^\circ(\text{MCl}_4, \text{aq})$	-1303	-1010	-808	-726	-568	-644	-662
$\Delta_f H^\circ(\text{MCl}_6^{2-}, \text{g})$	-1724	-1420	-1209	-1127	-955	-1025	-1038
$A(\text{Cl}^-, \text{g})$	-286	-246	-220	-171	-175	-177	-187
$A(\text{Cl}^-, \text{c})$	-180	-105	-62	-40	-28	-65	-110
$\Delta_h H^\circ(\text{MCl}_6^{2-}, \text{g})$ (см. ^a)	-784	-795	-804	-812	-818	-824	-829
$\Delta_f H^\circ(\text{MCl}_6^{2-}, \text{aq})$	-1637	-1344	-1142	-1060	-902	-978	-996
$\Delta_f H^\circ(\text{MBr}_4, \text{g})$	-759	-548	-401	-359	-234	-289	-291
$\Delta_f H^\circ(\text{MBr}_4, \text{c})$	-879	-685	-544	-493	-358	-386	-359
$\Delta_s H^\circ(\text{MBr}_4)$	120	137	143	134	124	97	68
$A(\text{Br}^-, \text{g})$	235	126	59	27	-31	23	26
$\Delta_f H^\circ(\text{K}_2\text{MCl}_6)$	-2036	-1767	-1580	-1507	-1354	-1417	-1428
$\Delta_f H^\circ(\text{Rb}_2\text{MCl}_6)$	-2065	-1792	-1603	-1528	-1373	-1437	-1448
$\Delta_f H^\circ(\text{Cs}_2\text{MCl}_6)$	-2085	-1820	-1636	-1565	-1414	-1476	-1487

^a $\Delta_h H^\circ(\text{MCl}_6^{2-}, \text{g})$ — энталпия гидратации газообразных анионов MCl₆²⁻.

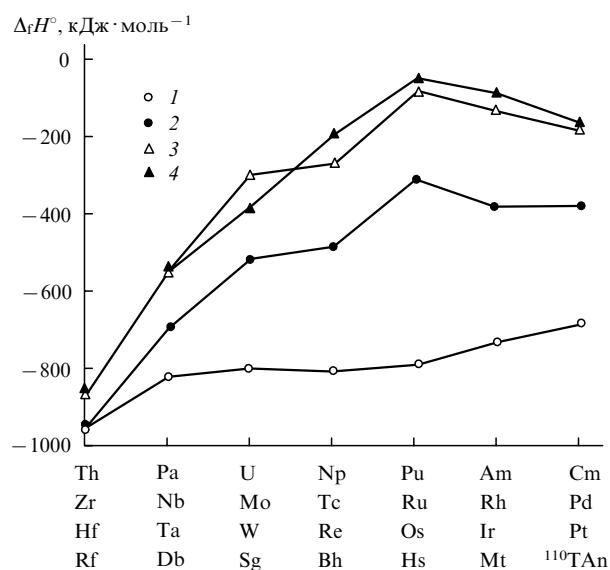


Рис. 1. Сопоставление $\Delta_fH^\circ(MCl_4, g)$ для актинидов (1) и элементов 6d- (2), 5d- (3) и 4d-серий (4).

мя.^{12,18} На рис. 2 сравниваются энергии связей $D(MCl_4, g)$ газообразных тетрахлоридов 4d-, 5d и 6d-элементов и актинидов. Отметим еще раз, что $D(MCl_4, g)$ в газообразных молекулах MCl_4 ($M = Zr, Nb, Mo, Ru, Hf, Ta, W, Os$), а также $D(AnCl_4, g)$ ($An = Th, U, Pu$) рассчитаны из уравнения (2), в котором все величины, кроме D , а именно $\Delta_fH^\circ(MX_4, g)$, $\Delta_sH^\circ(M)$ и $4\Delta_fH^\circ(X, g)$, получены экспериментально. Таким образом, для перечисленных соединений значения D могут быть рассмотрены как экспериментальные. В соединениях, для которых экспериментальные данные отсутствуют (ТАн, а также Rh, Ir и Pd, Pt и An = Pa, Np, Am, Cm), энергии связей были рассчитаны автором настоящего обзора. Сопоставление

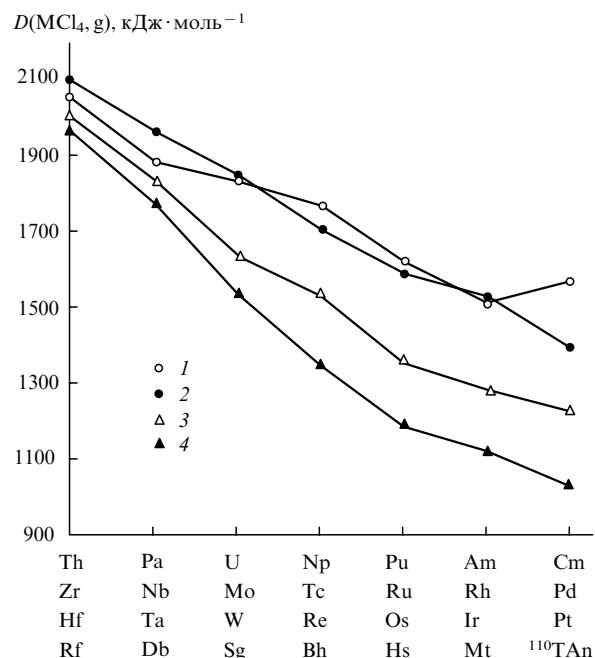


Рис. 2. Энергии связей $D(MCl_4, g)$ актинидов (1) и элементов 6d- (2), 5d- (3) и 4d- серий (4).

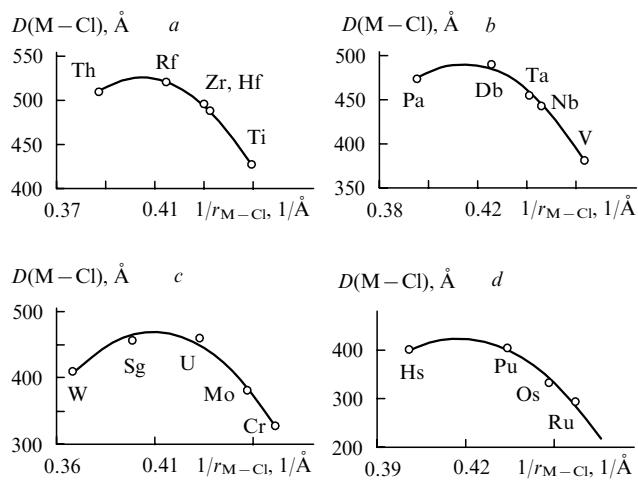


Рис. 3. Энергии связи $D(M-Cl)$ в тетрахлоридах d -элементов в зависимости от $1/r_{M-Cl}$ (г).
а — IV группа, б — V группа, в — VI группа, д — VIII группа.

рис. 1 и 2 показывает, что энергии связей $D(AnCl_4, g)$ для первой половины An-серии (Th—Cm) и $D(MCl_4, g)$ для ТАн отличаются незначительно, тогда как энталпии образования для пар Pa—Db, U—Sg, Np—Bh, Pu—Hs, Am—Mt различаются существенно (кроме пары Rf—Th): меньшие значения $\Delta_sH^\circ(An)$ по сравнению с $\Delta_sH^\circ(M)$ приводят к большей термодинамической стабильности $AnCl_4$ по сравнению с MCl_4 .

В литературе широко обсуждаются вопросы о монотонном (переход $4d \rightarrow 5d \rightarrow 6d$) или немонотонном (переход $4d \rightarrow 6d \rightarrow 5d$) изменении свойств в группах и об аналогии в свойствах 5d- и 6d-элементов, причем немонотонное изменение свойств ассоциируется с р.э. Мы полагаем, что химические свойства, в частности термодинамические, представляют собой совокупность многих свойств свободных атомов и их взаимодействия. Увеличение одних параметров и уменьшение других может привести к немонотонному изменению термодинамических свойств в группах. В соответствии с этой точкой зрения сопоставим свойства $MCl_4(g)$ и $AnCl_4(g)$ в некоторых группах. Согласно уравнению (2) основные свойства, от которых зависит изменение термодинамической стабильности тетрахлоридов в группах, — $\Delta_sH^\circ(M)$, r_{M-Cl} и $D(MCl_4, g)$. На рис. 3 представлена зависимость энергии связи $D(M-Cl)$ от $1/r_{M-Cl}$ в IV, V, VI и VIII группах, включая актинидные псевдогомологи, а на рис. 4 — зависимость $\Delta_sH^\circ(M)$ и $D(M-Cl)$ от Z в этих группах.

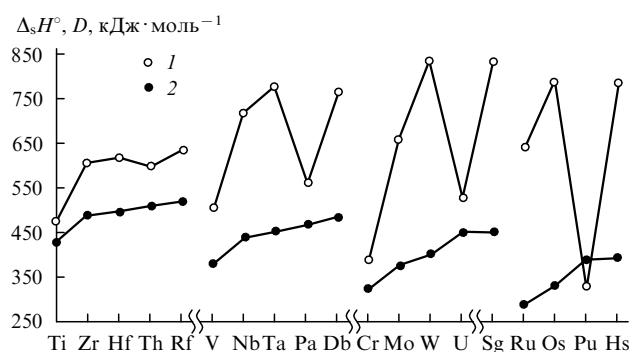


Рис. 4. Изменение $\Delta_sH^\circ(M)$ (1) и $D(M-Cl)$ (2) в тетрахлоридах элементов IV, V, VI и VIII групп, а также соответствующих актинидных псевдогомологов.

1. TiCl_4 , ZrCl_4 , HfCl_4 , ThCl_4 , RfCl_4

В IV группе для всех тетрахлоридов, кроме RfCl_4 , в газовой фазе измерены межатомные расстояния (с точностью $\pm 0.02 \text{ \AA}$) и $\Delta_f H^\circ(\text{MCl}_4, g)$: $r_{\text{Ti}-\text{Cl}} = 2.23 \text{ \AA}$; $r_{\text{Zr}-\text{Cl}} = 2.32 \text{ \AA}$, $r_{\text{Hf}-\text{Cl}} = 2.33 \text{ \AA}$ (см.²⁵), $r_{\text{Th}-\text{Cl}} = 2.58 \text{ \AA}$ (см.⁶⁵).

На основании значений $\Delta_f H^\circ(\text{ThCl}_4, g) = -964 \text{ кДж \cdot моль}^{-1}$ и $\Delta_s H^\circ(\text{Th}) = 597.1 \text{ кДж \cdot моль}^{-1}$, взятых из работ^{61, 66}, можно получить величину $D(\text{ThCl}_4, g)$, равную $2047 \text{ кДж \cdot моль}^{-1}$. Таким образом, в ряду тетрахлоридов MCl_4 ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}, \text{Th}$ и Rf) энергии связей $D(\text{MCl}_4, g)$ равны $1720, 1965, 1997, 2047$ и $2090 \text{ кДж \cdot моль}^{-1}$ соответственно. Наблюдающееся экспериментально резкое увеличение $r_{\text{Th}-\text{Cl}}$ по сравнению с $r_{\text{Hf}-\text{Cl}}$ можно рассматривать как проявление р.э., дестабилизирующих $6d$ -АО тория. При этом $D(\text{Th}-\text{Cl})$ не уменьшается по сравнению с $D(\text{Hf}-\text{Cl})$, а увеличивается (см. рис. 3). В соответствии со значениями $\Delta_f H^\circ(\text{MCl}_4, g)$ для $\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}, \text{Th}, \text{Rf}$ ($-870, -889, -964, -971 \text{ кДж \cdot моль}^{-1}$ соответственно) элементы IV группы можно поделить на пары $\text{Zr}-\text{Hf}$ и $\text{Th}-\text{Rf}$ с близкими значениями $\Delta_f H^\circ(\text{MCl}_4, g)$. По термодинамическим свойствам ThCl_4 попадает в группу хлоридов d -элементов, что подчеркивает особенности легких ТAn: аналогию в свойствах с An и с d -гомологами. Все тенденции, обнаруженные в химических свойствах соединений IV группы, и аналогию Rf с Zr (см.^{15, 19}) и с Th (см.¹⁸) относят к проявлению р.э. Стабильность рассматриваемых соединений, т.е. величина $\Delta_f H^\circ(\text{MCl}_4, g)$ зависит от $\Delta_s H^\circ(\text{M})$, $r_{\text{M}-\text{Cl}}$ и $D(\text{M}-\text{Cl})$. Каждое из этих значений имеет в группе свою тенденцию. Так, $\Delta_s H^\circ(\text{M})$ увеличиваются от Th к Zr, Hf и Rf ($597, 608, 622$ и $634 \text{ кДж \cdot моль}^{-1}$ соответственно).

$$\Delta_s H^\circ(\text{Th}) < \Delta_s H^\circ(\text{Zr}) < \Delta_s H^\circ(\text{Hf}) < \Delta_s H^\circ(\text{Rf}) \quad (3)$$

Таким образом, последовательность изменения энталпий сублимации в ряду $5f < 4d < 5d < 6d$ должна соответствовать согласно уравнению (2) наибольшей термодинамической стабильности ThCl_4 .

Однако $r_{\text{M}-\text{Cl}}$ изменяются в последовательности $4d \leq 5d < 6d < 5f$

$$r_{\text{Zr}-\text{Cl}} \leq r_{\text{Hf}-\text{Cl}} < r_{\text{Rf}-\text{Cl}} < r_{\text{Th}-\text{Cl}}, \quad (4)$$

которая соответствует наименьшей термодинамической стабильности ThCl_4 . Такая последовательность обусловлена геометрией рассматриваемых молекул. В газовой фазе ZrCl_4 и HfCl_4 имеют тетраэдрическую координацию. Такая же координация принята и для RfCl_4 , но для ThCl_4 и UCl_4 методом электронной дифракции получена⁶⁵ искаженная симметрия C_{2v} . В результате наложения эффектов, обозначенных последовательностями (3) и (4) получаем

$$D(\text{Zr}-\text{Cl}) < D(\text{Hf}-\text{Cl}) < D(\text{Th}-\text{Cl}) < D(\text{Rf}-\text{Cl})$$

$$\Delta_f H^\circ(\text{ZrCl}_4, g) \geq \Delta_f H^\circ(\text{HfCl}_4, g) > \Delta_f H^\circ(\text{ThCl}_4, g) \geq$$

$$\geq \Delta_f H^\circ(\text{RfCl}_4, g).$$

Таким образом, термодинамические свойства в двух парах — $\text{Zr}-\text{Hf}$ и $\text{Th}-\text{Rf}$ — близки.

Таблица 3. Последовательность изменения свойств для элементов V – VIII групп и их соединений.

Параметры	Последовательность изменения свойств			
	V группа и Pa: $\text{V}(3d)$, $\text{Nb}(4d)$, $\text{Ta}(5d)$, $\text{Db}(6d)$, $\text{Pa}(5f)$	VI группа и U: $\text{Cr}(3d)$, $\text{Mo}(4d)$, $\text{W}(5d)$, $\text{Sg}(6d)$, $\text{U}(5f)$	VII группа и Np: $\text{Mn}(3d)$, $\text{Tc}(4d)$, $\text{Re}(5d)$, $\text{Bh}(6d)$, $\text{Np}(5f)$	VIII группа и Pu: $\text{Fe}(3d)$, $\text{Ru}(4d)$, $\text{Os}(5d)$, $\text{Hs}(6d)$, $\text{Pu}(5f)$
$\Delta_s H^\circ(\text{M})$	$3d < 5f < 4d < 6d < 5d$	$3d < 5f < 4d < 6d \leq 5d$	$3d < 5f < 4d < 6d < 5d$	$5f < 3d < 4d < 5d \approx 6d$
$r(\text{M}-\text{Cl})$	$3d < 4d < 5d < 6d < 5f$	$3d < 4d < 5d < 6d < 5f$	$3d < 4d < 5d < 6d < 5f$	$4d < 5d < 6d < 5f$
$D(\text{M}-\text{Cl})$	$3d < 4d < 5d < 5f < 6d$	$3d < 4d < 5d < 5f \leq 6d$	$4d < 5d < 6d < 5f$	$4d < 5d < 6d < 5f$
$\Delta_f H^\circ(\text{MCl}_4, g)$	$3d > 5d \approx 4d > 6d > 5f$	$5d > 4d > 3d > 6d > 5f$	$4d > 5d > 6d > 5f$	$4d > 5d > 6d > 5f$

Торий — второй элемент в актинидной серии, и на его атомных свойствах еще не отражается актинидное сжатие, а резерфордий — первый элемент в трансактинидной серии, в свойствах которого проявляются и актинидное сжатие, и р.э. С увеличением Z роль р.э. повышается^{8, 24} релятивистская дестабилизация $6d$ -АО для $\text{Rf}(Z = 104)$ должна быть больше, чем для $\text{Th}(Z = 90)$. Это означает, что $r_{\text{Rf}-\text{Cl}}$ в RfCl_4 должно быть больше, чем $r_{\text{Th}-\text{Cl}}$ в ThCl_4 , или по крайней мере они должны быть сравнимы. Измеренное расстояние $r_{\text{Th}-\text{Cl}} = 2.58 \text{ \AA}$ (см.⁶⁵) и рассчитанное расстояние $r_{\text{Rf}-\text{Cl}} = 2.417 \text{ \AA}$ (см.⁴) не оставляют никаких сомнений в том, что эффект актинидного сжатия оказывается сильнее и релятивистской, и нерелятивистской структурно-оболочечной дестабилизации $6d$ -АО для Rf .

2. V, Nb, Ta, Pa, Db

В V группе значения $\Delta_f H^\circ(\text{MCl}_4, g)$ (точность определения ± 15) при переходе от легких к тяжелым элементам уменьшаются^{4, 68–69}

MCl_4	VCl_4	NbCl_4	TaCl_4	DbCl_4	PaCl_4
$\Delta_f H^\circ(\text{MCl}_4, g)$, $\text{кДж \cdot моль}^{-1}$	— 535	— 567	— 561	— 707	— 809

Однако, если термодинамическая стабильность RfCl_4 близка термодинамической стабильности ThCl_4 , то DbCl_4 менее стабилен, чем PaCl_4 , хотя $r_{\text{Pa}-\text{Cl}}$ (2.543 \AA) больше $r_{\text{Db}-\text{Cl}}$ (2.379). В то же время энергия связи $D(\text{M}-\text{Cl})$ в газообразном MCl_4 увеличивается с ростом Z , т.е. от V к Db. Такая тенденция в изменении основных параметров обусловлена большой разницей ($\sim 200 \text{ кДж \cdot моль}^{-1}$) в значениях энталпий сублимации $\Delta_s H^\circ(\text{M})$ для Pa и Db.

Элемент	V	Pa	Nb	Db	Ta
$\Delta_s H^\circ(\text{M})$, $\text{кДж \cdot моль}^{-1}$	513	570	722	769	782

Следует отметить, что для Th и Rf эта разница $\sim 40 \text{ кДж \cdot моль}^{-1}$.

На рис. 4 ясно видна немонотонная тенденция в изменении параметров $\Delta_s H^\circ(\text{M})$ и $\Delta_s H^\circ(\text{An})$ с увеличением Z и почти монотонная — в изменении $D(\text{M}-\text{Cl})$.

Подобный анализ изменения свойств, определяющих термодинамику газообразных тетрахлоридов, может быть сделан и для элементов V – VIII групп, чтобы продемонстрировать положение в них ТAn и An относительно $3d$ -, $4d$ -, $5d$ -элементов (табл. 3).

Тенденция в изменении химических свойств d -элементов по группам и их сравнение с An широко обсуждается в литературе^{9, 12–19}. Особое внимание обращают на то, как меняются эти свойства в зависимости от Z : монотонно (т.е. $4d \rightarrow 5d \rightarrow 6d$) или немонотонно ($4d \rightarrow 6d \rightarrow 5d$). Немонотонное изменение свойств объясняют немонотонным изменением эффективных зарядов в газообразных молекулах, которое, в свою очередь, интерпретируют как влияние р.э.^{14, 15, 19}

Однако в работе⁹ было показано, что эффективные заряды не могут служить количественным критерием проявления р.э. Из рис. 3 и 4 и приведенных выше значений

$\Delta_f H^\circ(MCl_4, g)$ и $\Delta_s H^\circ(M)$ (взятых из работ^{9, 10, 21, 48, 59, 67} или рассчитанных автором) можно заключить, что термодинамические свойства представляют собой сложную комбинацию разных свойств. Так, компенсационные эффекты в $\Delta_s H^\circ(M)$ и $D(M-Cl)$ могут приводить как к монотонной, так и к немонотонной зависимостям в значениях $\Delta_f H^\circ(MCl_4, g)$ в группах. Величины $\Delta_f H^\circ(MCl_4, g)$ по абсолютным значениям наиболее близки в ряду Zr, Hf, Th, Rf. Для последующих аналогов — Nb, Ta, Db, Pa; Mo, W, Sg, U; Tc, Re, Bh, Np — разница между TAn и An становится все больше по мере увеличения локализованных f -электронов у An, поэтому оснований для сравнения TAn с An становится все меньше. Основные закономерности, выявленные для тетрахлоридов, проявляются в той или иной степени и в ряду тетрабромидов.

В работах^{48, 59} предложен метод для расчета энталпий образования кристаллических соединений (LnX_3 , AnX_3 , AnX_4 , где X = F, Cl, Br, I). Рассматривалась реакция образования кристаллических соединений из ионов. Этот подход использовали^{4, 21, 67} для расчета энталпий образования кристаллических соединений из газообразных атомов. Энталпия образования твердых соединений рассчитывалась по уравнению

$$\Delta_f H^\circ(MX_4, c) = \Delta_s H^\circ(M) + 4\Delta_f H^\circ(X, g) - U(MX_4, c), \quad (5)$$

где $U(MX_4, c)$ — энергия кристаллической решетки.

Энергии кристаллических решеток могут быть оценены исходя из параметров кристаллических решеток^{30, 45–48} или расстояний r_{M-X} . Так, с использованием известных значений r_{M-X} и $U(MX_4, c)$ или r_{An-X} и $U(AnX_4, c)$, вычисленных из экспериментальных значений $\Delta_f H^\circ(MX_4, c)$ (M = Zr, Hf, Ta, Nb, Mo, W, Tc, Re, Ru, Os, Pt, Th, Pa, U, Np, Pu),^{45–76} была установлена взаимосвязь r_{M-X} и $U(MX_4, c)$ или r_{An-X} и $U(AnX_4, c)$, а затем рассчитаны $\Delta_f H^\circ(MX_4, c)$ для всех твердых тетрагалогенидов d -элементов 4–6-го периодов и для актинидов. Энергии кристаллических решеток для Pd, Rh, Ir, TAn рассчитаны в работах^{4, 21}, а для Am, Cm, Bk, Cf, Es — в работе⁴⁸. Значения $\Delta_f H^\circ(MX_4, c)$ для TAn приведены в табл. 2.

IV. Летучесть трансактинидных соединений в зависимости от их строения в твердом и газообразном состояниях

1. Сравнение ранних и новых результатов

Одним из основных экспериментальных методов, используемых для определения энталпии сублимации TAn, является измерение летучести их галогенидов и оксигалогенидов.^{11, 13, 14, 17, 77–85} Под летучими соединениями металлов понимают соединения, способные испаряться и конденсироваться при умеренной (< 700–800 К) температуре. Имеются, однако, противоречия как в самих экспериментальных данных, так и в их теоретической интерпретации. Не случайно авторы монографии⁷⁷ считают, что «летучесть относится к таким свойствам соединений, которые нелегко предсказать даже качественно». Они отмечают, что, хотя существуют два экспериментальных метода изучения летучести — измерение энталпии сублимации и определение температурной зависимости давления паров $P = f(T)$, — однако только второй метод позволяет получить полную и объективную характеристику летучести. Например, в работах^{26, 86} для $ZrCl_4$ и $HfCl_4$ приведено одинаковое значение энталпии сублимации $\Delta_s H^\circ(ZrCl_4) = \Delta_s H^\circ(HfCl_4) = 100 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, но измерение $P = f(T)$ в широком температурном интервале свидетельствует о более высокой летучести $HfCl_4$ по сравнению с $ZrCl_4$. Трудность теоретического предсказания летучести заключается в необходимости учитывать структуру вещества в твердом и газообразном состояниях.

Химические эксперименты с TAn выполняют с единичными атомами (one atom-at-a-time). Поскольку в таких экспериментах изучают отдельные молекулы, невозможно измерить ни $P = f(T)$, ни $\Delta_s H^\circ$. Поэтому для изучения TAn используют методы изотермической газовой хроматографии и термохроматографии. Измеряемой в методе газовой хроматографии²⁰ величиной является энталпия адсорбции $\Delta_a H^\circ_T$ на хроматографической поверхности, обычно на кварце. Энталпию сублимации хлоридов и оксихлоридов $\Delta_s H^\circ_{298}$ вычисляют из линейной корреляции между этими величинами $\Delta_s H^\circ_{298}$ и $\Delta_a H^\circ_T$. При этом уровень достоверности получаемых результатов ниже, чем при прямом измерении $\Delta_s H^\circ_{298}$. На основе выводов, сделанных в монографии⁷⁷, экспериментальные методы по степени достоверности при изучении летучести располагаются в последовательности

$$P = f(T) > \text{прямое измерение } \Delta_s H^\circ > \\ > \text{корреляция } \Delta_s H^\circ \text{ с } \Delta_a H^\circ_T.$$

Кроме того, как замечает автор работы¹⁴, недостаток экспериментов с TAn «состоит в том, что химический состав исследуемых соединений нельзя идентифицировать, а возможная химическая формула постулируется на основе экспериментов с легкими гомологами». В таких экспериментах предполагается полная аналогия химических свойств 4d-, 5d- и 6d-элементов по группам и один тип образующихся соединений с одним и тем же составом, хотя это не всегда так: например, в VI и VII группах почти все галогенидные соединения рения летучи при комнатной или более высокой температуре.⁷⁰ В одних и тех же условиях образуются ReO_3Cl и $ReOCl_4$, которые даже химически трудно разделить.⁷⁰ Еще более сложная ситуация наблюдается при идентификации летучих соединений элементов VI группы.⁷⁰ Так, MoO_2Cl_4 и $MoOCl_4$ или WO_2Cl_4 и $WOCl_4$ получаются в одинаковых условиях; MoO_2Cl_2 и $MoOCl_4$ могут быть разделены химически только путем сублимации в вакууме при 70–80°C; WO_2Cl_2 диспропорционирует, приводя к $WOCl_4$, который в атмосфере кислорода присоединяет молекулу O_2 и выделяет Cl_2 , снова образуя WO_2Cl_2 . Недавно проведен⁸⁷ термодинамический анализ всех возможных соединений Mo и W, получающихся в газовой фазе.

Далее, исходя из предположения о полной аналогии химических свойств 4d-, 5d- и 6d-элементов по группам, для всех гомологов постулируется один и тот же механизм адсорбции. Ясно, что адсорбция зависит от характера связи отдельных молекул или их ансамблей с поверхностью. Поверхностные реакции нельзя отнести к микроскопическим или макроскопическим — они принадлежат к широкой промежуточной области, в которой реализуются как микро-, так и макроскопические реакции.⁸⁸

Поверхностная структура кварца — это арена, на которой протекают различные химические процессы. Кварц не обладает сильными основными или кислотными свойствами: в зависимости от температуры на его поверхности могут присутствовать протоны, гидроксильные группы, поляризованные силоксановые группы, адсорбированные молекулы хлора, кислорода и т.д.⁸⁸ Физическая адсорбция происходит при минимальной необходимой для этого энергии ван-дер-ваальсового взаимодействия ($\approx 20 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$). В экспериментах с TAn и их гомологами измеряемые величины — $\Delta_a H^\circ_T$ составляют 50–250 $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. При таких значениях теплоты адсорбции можно предположить разные механизмы адсорбции, включая образование химических связей $M-Cl$, $M-Si$, $M-OH$ и т.д. между адсорбируемыми молекулами и поверхностью кварца независимо от того, одна молекула или ансамбль газообразных молекул адсорбируются на поверхности. Еще одна трудность заключается в гетерогенности реальной поверхности кварца и возможном модифицировании этой поверхности некоторыми компонентами газа-носителя. Таким образом, с учетом выводов, сделанных в

монографии⁷⁷, и постулатов из работ^{14, 17} степень достоверности результатов, полученных на основе корреляции $\Delta_s H^\circ$ с $\Delta_a H^\circ_T$, еще ниже.

В теоретической химии при изучении летучести используют четыре подхода.

Первый подход основан на вычислении ковалентности связи и эффективных зарядов в газообразных молекулах или их дипольных моментов, при расчете которых используют те же самые заряды. Изменение эффективных зарядов интерпретируется как проявление р.э. В этом подходе механизм адсорбции (следовательно, структура твердого тела) никак не учитывается. Предполагают, что большая ковалентность связей М–Cl в газообразных соединениях соответствует большой летучести их твердых соединений. В работе¹⁴ такую модель использовали для объяснения тенденции в изменении летучести хлоридов MCl_4 ($M = Rf, Hf, Zr$). Однако экспериментальные данные показывают, что ковалентность связи М–X в газообразных молекулах MX_4 не может служить критерием летучести. Нет сомнений, что TiF_4 — более ионное соединение, чем TiI_4 , но их летучесть одинакова.⁷⁰ Летучесть ковалентного соединения UCl_6 значительно ниже, чем ионного UF_6 , а ионные соединения UF_6 , NpF_6 , PuF_6 , являются наиболее летучими среди всех простых и комплексных соединений актинидов.⁶¹ В монографии¹⁵ приведены результаты расчета газообразных диоксигалогенидов VI группы MO_2Cl_2 ($M = Mo, W, Sg$), выполненные в рамках релятивистского метода дискретного варьирования. Расчет¹⁵ показал, что SgO_2Cl_2 — наиболее ковалентное соединение и должен обладать наивысшей летучестью в группе. Однако экспериментально был получен противоположный результат: SgO_2Cl_2 обладает наименьшей летучестью в группе.¹⁴ Тогда авторы работы¹⁵ предположили, что летучесть определяют дипольные моменты газообразных молекул $\mu(MO_2Cl_2)$, но экспериментальные данные показывают, что ни ковалентность связи в газообразных молекулах, ни их дипольные моменты не могут служить критерием летучести. Так, дипольные моменты $\mu(AnF_6)$ в серии газообразных молекул $An = U, Np, Pu$ одинаковы, однако NpF_6 в твердом состоянии имеет аномально высокое давление пара.⁶¹ Экспериментальные данные показывают, что подход, основанный на расчетах ковалентности и эффективных зарядов,¹⁴ а также дипольных моментов¹⁵ в газообразных молекулах для предсказания летучести является некорректным.

Второй подход предложен в работе⁷⁸, в которой летучесть тетрахлоридов $RfCl_4$, $HfCl_4$, $ZrCl_4$ оценивалась на основе термодинамического цикла, включающего энергию когезии металла. В отличие от первой модели, в этом случае, хотя и косвенно, учитываются два состояния вещества.

В работе Айхлера⁷⁹ высказана идея, что мерой энталпии сублимации соединений может быть энталпия образования газообразных атомов металлов, и что между этими величинами имеется корреляция (третий подход).

Экспериментальным признаком летучести соединений металлов является возможность сублимации (перегонки) вещества,⁷⁷ поэтому в качестве одной из возможных характеристик летучести в ранних работах использована разность стандартных энталпий образования соединения в твердом и газообразном состояниях^{21, 67} (четвертый подход).

Идеи о необходимости учитывать при расчетах энталпии сублимации соединений разницу в структуре двух фазовых состояний (возможно, через механизм адсорбции), высказанны в работах^{11, 13, 67, 77, 78, 79}. В качестве иллюстрации можно привести следующие примеры.

IV группа. Тетрахлорид титана в газообразном и кристаллическом состояниях является мономером с КЧ = 4. Это обусловливает²⁶ небольшое значение $\Delta_s H^\circ(TiCl_4) = 52 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Тетрахлориды циркония и гафния в газовой фазе, как и $TiCl_4$, имеют тетраэдрическое строение (КЧ = 4), но в твердом состоянии — это полимеры с октаэдрической координацией (КЧ = 6). Энталпия сублимации для этих соединений²⁶ $\Delta_s H^\circ(ZrCl_4) \approx \Delta_s H^\circ(HfCl_4) \approx 100 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Увеличение КЧ в твердом состоянии по сравнению с газообразным на 2 единицы обуславливает увеличение $\Delta_s H^\circ(ZrCl_4)$ и $\Delta_s H^\circ(HfCl_4)$ по сравнению с $\Delta_s H^\circ(TiCl_4)$ примерно в 2 раза.

Тетрахлорид тория в газообразном состоянии имеет КЧ = 4, а в твердом — КЧ = 8.^{61, 65} Увеличение КЧ в твердом состоянии по сравнению с газообразным на 4 единицы обуславливает повышение $\Delta_s H^\circ(ThCl_4) (249 \pm 20 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1})$ по сравнению с $\Delta_s H^\circ(TiCl_4)$ примерно в 4 раза. Таким образом, КЧ при переходе от $TiCl_4$ к $ThCl_4$ в газообразных молекулах не меняются (КЧ = 4), но структура кристаллических соединений усложняется, что приводит к увеличению $\Delta_s H^\circ(MCl_4)$. Если бы все кристаллические соединения были построены из мономерных молекул, как $TiCl_4$, они имели бы небольшую энталпию сублимации, равную $\sim 50 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Очевидно, свойства адсорбированных молекул скорее подобны свойствам молекул в твердом, а не в газообразном состоянии.

Энталпии сублимации $\Delta_s H^\circ(MCl_4)$ коррелируют с ионными радиусами $r(M^{IV})$ Ti, Zr, Hf, Th в твердом теле.

M^{IV}	КЧ	Ионный радиус $r(M^{IV})$, \AA	$\Delta_s H^\circ(MCl_4)$, $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$
Ti	4	0.60	52
Zr	6	0.72	100
Hf	6	0.73	100
Th	8	1.048	249

Они связаны зависимостью

$$\Delta_s H^\circ(MCl_4) \approx 442 r(M^{IV}) - 215 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Подставив значение $r(Rf^{IV})(\text{КЧ} = 6) = 0.75 - 0.78 \text{ \AA}$, получим $\Delta_s H^\circ(RfCl_4) = 117 - 130 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, что близко к величине $\Delta_s H^\circ(RfCl_4) = 109 \pm 10 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, измеренной в работе¹⁴. Логично предположить, что $RfCl_4$ при адсорбции расширяет свою координационную сферу и увеличивает КЧ до 6 подобно $ZrCl_4$, $HfCl_4$, но не до 8, как в случае $ThCl_4$.

В литературе приводятся значения $\Delta_s H^\circ(RfCl_4) = 90 \pm 15$ (см.⁸⁰), $122 - 138 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ (см.⁸³). Эти значения $\Delta_s H^\circ(RfCl_4)$ находятся в интервале $110 \pm 30 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, что согласуется со значением, приведенным в работе¹⁴.

Таким образом, на основе изучения летучести появляется возможность моделировать структуру кристаллических соединений TAn . Аналогичным образом можно проанализировать летучесть соединений VI–VII групп.

VI группа. Около 20 лет назад академик В.И.Спицын поставил перед автором этого обзора задачу¹ проанализировать химические свойства соединений Mo и W с тем, чтобы найти оптимальные условия для их разделения. Выводы, сделанные в результате решения этой проблемы, сводились к тому, что для разделения Mo и W следует использовать их соединения в низших степенях окисления. Оказалось, что по мере увеличения степени окисления разница в химическом поведении Mo и W уменьшается, максимальное подобие соединения Mo и W проявляют в состоянии окисления VI. Сейчас делается попытка найти разницу в химическом поведении соединений Mo^{VI} , W^{VI} и Sg^{VI} в газообразном состоянии и в растворах. Основной проблемой при изучении летучести соединений VI группы является идентификация образующихся в газовой фазе веществ.^{70, 87}

В работе⁸⁷ в качестве критерия идентификации соединений W и Mo использовали их термодинамическую стабиль-

ность. Был сделан вывод,⁸⁷ что MoO_2Cl_2 , WO_2Cl_2 и SgO_2Cl_2 имеют близкие термодинамические свойства (их точки кипения близки). В работе¹⁵ для определения стабильности MO_2Cl_2 и MOCl_4 при термическом разложении использовали энергию перехода с переносом заряда ΔE_{ct} в электронных спектрах. В работах^{1-3, 45-47} таким способом оценивали редокс-потенциалы $\text{Pu(VII)}/\text{Pu(VI)}$ и $\text{Np(VII)}/\text{Np(VI)}$ и др. в растворах на основе измеренных ΔE_{ct} для комплексов. Но эти спектральные переходы никак не связаны со стабильностью соединений в газовой фазе, которая определяется стандартной энталпийей образования. На основании определения ΔE_{ct} была предположена большая стабильность к термической диссоциации MO_2Cl_2 по сравнению с MOCl_4 (см.¹⁵). Однако изменение стандартных энталпий образования ($\Delta_f H^\circ$) газообразных молекул MO_2Cl_2 и MOCl_4 ($\text{M} = \text{Mo, W}$) подчиняется закономерности $\text{WO}_2\text{Cl}_2 < \text{MoO}_2\text{Cl}_2 = \text{WOCl}_4 < \text{MoOCl}_4$ (см.⁸⁷). Эта закономерность весьма примечательна, поскольку противоречит выводам, сделанным в работе¹⁵. В связи с данными работ^{70, 87} нет уверенности в правильности предсказанной теоретически¹⁵ тенденции в изменении летучести оксихлоридов Mo, W и Sg , как нет и доказательств того, что измеренные¹⁴ энталпии сублимации ($\Delta_s H^\circ = 114 \pm 11$, 124 ± 10 и 127 ± 10 (21) кДж·моль⁻¹) могут быть однозначно отнесены к соединениям MoO_2Cl_2 , WO_2Cl_2 и SgO_2Cl_2 соответственно. В газовой фазе MoO_2Cl_2 , WO_2Cl_2 , WOCl_4 , MoOCl_4 имеют преимущественно мономерное строение, но в твердом состоянии КЧ увеличивается, и они имеют полимерную структуру. Соединения MO_2Cl_2 ($\text{M} = \text{Mo, W}$) легко присоединяют нейтральные кислородсодержащие молекулы с образованием $\text{MO}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{L}$ ($\text{L} = \text{HCONMe}_2$, Me_2SO и др.), причем $\text{MO}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{L}$ в кристаллическом состоянии имеют мономерное строение, а $\text{WO}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{L}$ — полимерное.⁷⁰ В связи с этим возникает новая проблема, так как возможен разный механизм адсорбции для соединений Mo и $\text{W}(\text{Sg})$. По-видимому, нужна более осторожная интерпретация химических свойств Sg в газовой фазе с учетом точности экспериментальных данных. Не исключено, что сделанные в работе¹⁵ выводы о химическом поведении Sg придется пересматривать, поскольку нет доказательств, что в газовой фазе образуется только один тип соединений — MO_2Cl_2 ($\text{M} = \text{Mo, W, Sg}$).

VII группа. Оксихлориды MnO_3Cl , TcO_3Cl , ReO_3Cl в газообразном состоянии имеют КЧ = 4, но в твердом состоянии появляются мостиковые связи, КЧ увеличивается. Это должно приводить к повышению летучести в последовательности $\text{MnO}_3\text{Cl} < \text{TcO}_3\text{Cl} < \text{ReO}_3\text{Cl} < \text{BhO}_3\text{Cl}$. Для TcO_3Cl , ReO_3Cl и BhO_3Cl этот ряд получен экспериментально,¹⁷ что согласуется с более ранними данными. Так, MnO_3Cl сублимируется при -68°C (см.⁷⁰), а для TcO_3Cl , ReO_3Cl , BhO_3Cl температуры сублимации равны соответственно -20 – 40 , 20 – 80 и 80 – 180°C (см.¹⁷).

VIII группа. Структура соединений не всегда меняется при переходе от газообразного к твердому состоянию. Так, предсказано,⁶⁷ что в твердом состоянии HsO_4 , как и OsO_4 , должен иметь мономерную структуру.

В заключение сравним данные, касающиеся тенденции изменения летучести тетрагалогенидов и ее интерпретации, полученные разными авторами.

Ранние результаты,²⁶ основанные на измерении $P = f(T)$, показывают тенденцию в изменении летучести: $\text{HfCl}_4 > \text{HfBr}_4 > \text{ZrCl}_4 > \text{ZrBr}_4$, в то время как в работе¹⁴ последовательность иная: $\text{ZrBr}_4 \geq \text{ZrCl}_4 > \text{HfCl}_4 > \text{HfBr}_4$. Можно привести и другие примеры, когда результаты ранних и новых работ между собой не согласуются. В работе⁸⁴ было установлено, что NbBr_5 более летуч, чем TaBr_5 . Было показано,⁸⁵ что эти результаты противоречат результатам более ранних

работ, основанным на измерении $P = f(T)$. Так, в монографии²⁶ приводятся данные, свидетельствующие о том, что все галогениды тантала (TaF_5 , TaCl_5 , TaBr_5) более летучи, чем соответствующие галогениды ниобия (NbF_5 , NbCl_5 , NbBr_5).

Казалось бы, можно заключить, что измерения летучести, выполненные классическими методами ($P = f(T)$) с макрополичеством вещества всегда отличаются от результатов, полученных с микрополичеством. Однако иногда результаты, полученные в ранней и новой литературе, совпадают. Так, в работе⁸⁹ сообщалось, что TcO_3F более летуч, чем ReO_3F , в работе¹⁷ выявлена аналогичная тенденция для TcO_3Cl и ReO_3Cl . О меньшей летучести NbOCl_3 по сравнению с NbCl_5 , сообщалось как в ранних,^{26, 86} так и в современных¹⁴ источниках.

По-видимому, несоответствие результатов обусловлено не только тем, что летучесть измеряют для макро- или микрополичества вещества. Главная причина заключается в том, что химический состав исследуемых соединений в современных экспериментах трудно установить, в то время как в ранних исследованиях химический состав газовой фазы анализировали тщательно. При измерении $P = f(T)$ в ранних работах учитывали все образующиеся соединения и продукты разложения. Например, для NbOCl_3 учитывали присутствие в парах сопутствующего хлорида NbCl_5 (см.²⁶).

Трудно согласиться с выводом автора работы¹⁴, что в летучести галогенидов и оксигалогенидов TAn , определенной через корреляцию с энталпийей адсорбции, «релятивистские эффекты наиболее ярко выражены экспериментально». Этот вывод основан на расчетах ковалентности в газообразных молекулах, которую нельзя связать с летучестью. Тот же автор¹⁴ заявляет, что «недавние эксперименты продемонстрировали, что вследствие влияния р.э. химические свойства для тяжелых элементов нельзя более предсказывать на основе простых экстраполяций по группам». В то же время он для всех соединений $4d$ -, $5d$ -, $6d$ -элементов в группах постулирует одинаковый химический состав и один и тот же механизм адсорбции. Таким образом, выводы противоречат исходным постулатам.

Авторы работ^{14, 15} ставят иллюзорные задачи, которые, в принципе, нельзя решить вследствие высокого уровня экспериментальных ошибок и перечисленных выше постулатов. Они делают выводы о влиянии р.э. на энталпию адсорбции, не зная при этом, какие молекулы образуются на поверхности.

Химия TAn в газовом состоянии плодотворно развивается, несмотря на огромные экспериментальные сложности. По-видимому, можно предположить, что элементы $6d$ -серии и легкие гомологи $4d$ -, $5d$ -серий образуют аналогичные по составу соединения, но однозначно идентифицировать эти соединения не представляется возможным.

2. Энталпии сублимации тетрагалогенидов трансактинидов

Значения энталпий сублимации $\Delta_s H^\circ(\text{MX}_4)$, где $\text{X} = \text{Cl, Br}$, рассчитывались автором для тетрагалогенидов элементов $4d$ -, $5d$ - и $6d$ -периодов и актинидов как разность между стандартными энталпиями образования соединений в газообразном и кристаллическом состояниях. Для соединений TAn значения энталпии сублимации приведены в табл. 2. В расчетах принималось, что соединения $4d$ -, $5d$ - и $6d$ -периодов имеют КЧ = 4 в газообразном и КЧ = 6 в кристаллическом состояниях. Для AnCl_4 экспериментальные значения КЧ известны.⁶¹ Из сравнения рассчитанных значений $\Delta_s H^\circ(\text{MX}_4)$ с экспериментальными для соединений $4d$ - и $5d$ -серий неопределенность расчетов оценивается как

± 15 кДж·моль $^{-1}$. Для тетрахлоридов элементов V–VIII групп получены следующие значения $\Delta_s H^\circ(MCl_4)$ (кДж·моль $^{-1}$):

M (IV группа)	Zr	Hf	Rf
$\Delta_s H^\circ(MCl_4)$, кДж·моль $^{-1}$	112	102	106
M (V группа)	Nb	Ta	Db
$\Delta_s H^\circ(MCl_4)$, кДж·моль $^{-1}$	128	144	141
M (VI группа)	Mo	W	Sg
$\Delta_s H^\circ(MCl_4)$, кДж·моль $^{-1}$	113	160	158
M (VII группа)	Tc	Re	Bh
$\Delta_s H^\circ(MCl_4)$, кДж·моль $^{-1}$	112	141	131
M (VIII группа)	Ru	Os	Hs
$\Delta_s H^\circ(MCl_4)$, кДж·моль $^{-1}$	109	147	147
M (VIII группа)	Rh	Ir	Mt
$\Delta_s H^\circ(MCl_4)$, кДж·моль $^{-1}$	83	115	112

Тенденции в изменении $\Delta_s H^\circ(MCl_4)$ в группах различаются: в IV группе порядок $5d \leq 6d < 4d$; в V группе $4d < 6d \leq 5d$; в VI группе $4d < 6d \leq 5d$.

Как отмечалось выше, в IV группе, как ни в одной другой, многие термодинамические свойства элементов близки. Значения энталпий сублимации тетрахлоридов элементов этой группы тоже близки. Рассчитанные энталпии сублимации тетрахлоридов актинидов имеют следующие значения (в кДж·моль $^{-1}$):

Актинид	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf
$\Delta_s H^\circ(AnCl_4)$	249	220	213	168	172	110	128	131	62

Неопределенность в рассчитанных значениях $\Delta_s H^\circ(AnCl_4)$ оценена как ± 20 кДж·моль $^{-1}$ на основании сравнения с соответствующими экспериментальными значениями для $An = Th, U, Pu$ (см.^{61, 70}).

Сопоставляя энталпии сублимации для тетрахлоридов d - и f -элементов, следует выделить две разные тенденции: с увеличением Z летучесть соединений легких An уменьшается, а d -элементов — увеличивается. Для соединений легких An летучесть их тетрахлоридов существенно больше, чем тетрахлоридов d -элементов (разница составляет ≈ 100 кДж·моль $^{-1}$). К середине актинидной серии разница уменьшается, и летучести тетрахлоридов мало отличаются. Летучесть тетрахлоридов тяжелых d - и f -элементов уменьшается с увеличением Z .

Тенденция в изменении летучести $AnCl_4$ и тетрахлоридов (MCl_4) d -элементов заслуживает внимания. Айхлер⁷⁹ высказал полезную идею о наличии корреляции между $\Delta_s H^\circ(M)$ и $\Delta_s H^\circ(MCl_4)$. Мы проверили правомочность этой идеи для An . Оказалось, что сопоставление экспериментальных и расчетных данных по $\Delta_s H^\circ(An)$ и $\Delta_s H^\circ(AnCl_4)$ вдоль актинидной серии подтверждает наличие одной и той же тенденции в изменении этих величин. На основе корреляции между ними можно даже оценить $\Delta_s H^\circ(AnCl_4)$ с точностью ± 40 кДж·моль $^{-1}$. Это неплохая точность для предсказания тенденции, которая отражает уменьшение $\Delta_s H^\circ(AnCl_4)$ с уменьшением $\Delta_s H^\circ(An)$. В свою очередь резкое уменьшение $\Delta_s H^\circ(An)$ при переходе от легких к тяжелым An обусловлено изменением валентности V_{An} в металлическом состоянии.

Для переходных $4d$ -, $5d$ - и $6d$ -металлов зависимость $\Delta_s H^\circ(M)$ от $Z(M)$ почти параболическая: значения $\Delta_s H^\circ(M)$ увеличиваются от начала к середине серии и затем уменьшаются к концу серии. Не исключено, что такой тип корреляции⁷⁹ можно использовать для первой (Rf – Bh) и второй (Bh – ^{112}TAn) половины серии раздельно.

V. Стандартные энталпии образования газообразных анионов MCl_6^{2-} и сродство тетрахлоридов к ионам хлора

Энталпии образования газообразных анионов MCl_6^{2-} $\Delta_f H^\circ(MCl_6^{2-}, g)$ позволяют оценить сродство газообразных и кристаллических тетрахлоридов к ионам хлора и тем самым сопоставить изменение этих важных параметров по группам $4d$ -, $5d$ - и $6d$ -элементов. Кроме того, можно сравнить термодинамические свойства гексахлоридов в водных растворах:

$$\Delta_f H^\circ(MCl_6^{2-}, g) = \Delta_f H^\circ(MCl_6^{2-}, aq) - \Delta_h H^\circ(MCl_6^{2-}, g) + C, \quad (6)$$

где $\Delta_h H^\circ(MCl_6^{2-}, g)$ — энталпия гидратации газообразного аниона MCl_6^{2-} , C — константа ($C = -2\Delta_f H^\circ(H^+, g) - 2\Delta_h H^\circ(H^+, g)$).

Энталпия образования газообразных анионов $\Delta_f H^\circ(MCl_6^{2-}, g)$ является основным параметром при расчете энталпии образования твердых солей A_2MCl_6 . Для реакции



величины $\Delta_f H^\circ(MCl_6^{2-}, g)$ можно предсказать исходя из уравнения

$$\Delta_f H^\circ(MCl_6^{2-}, g) = \Delta_s H^\circ(M) + 4\Delta_f H^\circ(Cl, g) + 2\Delta_f H^\circ(Cl^-, g) - \left[c - \frac{d}{r(M-Cl)} \right], \quad (7)$$

где последний член

$$c - \frac{d}{r(M-Cl)} = D(MCl_6^{2-})$$

представляет собой энергию связей в анионе, коэффициенты c и d находятся из экспериментальных значений $\Delta_f H^\circ(MCl_6^{2-}, g)$ для элементов $4d$ - и $5d$ -серий; величины $r(M-Cl)$ для КЧ = 6 приведены в табл. 1.

На основе уравнения (7) можно рассчитать значения $D(M-Cl)$ для всех $4d$ -, $5d$ - и $6d$ -элементов, а также значения $\Delta_f H^\circ(MCl_6^{2-}, g)$ для TAn . Такие расчеты выполнены автором для анионов $4d$ - и $5d$ -элементов с неопределенностью ± 15 кДж·моль $^{-1}$. Энталпии образования $\Delta_f H^\circ(MCl_6^{2-}, g)$, $\Delta_f H^\circ(MCl_6^{2-}, aq)$ и $\Delta_h H^\circ(MCl_6^{2-}, g)$ приведены в табл. 2.

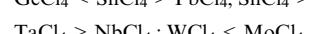
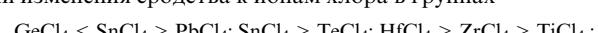
Установлено, что в трансактинидной серии термодинамическая стабильность газообразных анионов MCl_6^{2-} и акванионов (MCl_6^{2-}, aq) уменьшается с увеличением $Z(TAn)$, тогда как по группам эти величины изменяются в порядке $4d < 5d < 6d$. Такая же тенденция в серии TAn наблюдается для анионов MV_6^{2-} .

Сродство $A(Cl^-, g)$ соединений MCl_4 в твердом и газообразном состояниях к двум ионам Cl^- может быть рассчитано по уравнениям

$$A(Cl^-, g) = \Delta_f H^\circ(MCl_6^{2-}, g) - \Delta_f H^\circ(MCl_4, g) - 2\Delta_f H^\circ(Cl^-, g)$$

$$A(Cl^-, c) = \Delta_f H^\circ(MCl_6^{2-}, g) - \Delta_f H^\circ(MCl_4, c) - 2\Delta_f H^\circ(Cl^-, g).$$

Для тетрахлоридов как p -, так и d -элементов экспериментально обнаружены и монотонные, и немонотонные тенденции изменения сродства к ионам хлора в группах⁹⁰



Ниже сравниваются значения $A(\text{Cl}^-, \text{g})$ для тетрахлоридов $4d$ -, $5d$ -, $6d$ -элементов²¹ и актинидов.⁹¹ (Значения для TiCl_4 и ThCl_4 взяты из работы³⁰).

1. Тетрахлориды элементов IV группы

MCl_4	RfCl_4	ThCl_4	HfCl_4	ZrCl_4	TiCl_4
$A(\text{Cl}^-, \text{g})$, кДж·моль ⁻¹	-286	-287	-284	-190	-76

Таким образом, в IV группе сродство к ионам хлора для тяжелых элементов примерно одинаково и оно уменьшается при переходе к легким элементам.

2. Тетрахлориды элементов V группы

MCl_4	TaCl_4	DbCl_4	NbCl_4
$A(\text{Cl}^-, \text{g})$, кДж·моль ⁻¹	-266	-246	-169

3. Тетрахлориды элементов VI группы

Отмечается инверсия в значениях $A(\text{Cl}^-, \text{g})$ ^{30,90} для MoCl_4 и WCl_4 , так что приведенное в работе³⁰ значение $A(\text{Cl}^-, \text{g}) = -270$ кДж·моль⁻¹ для UCl_4 как бы довершает эту картину:

MCl_4	UCl_4	SgCl_4	MoCl_4	WCl_4
$A(\text{Cl}^-, \text{g})$, кДж·моль ⁻¹	-270	-220	-219	-214

4. Тетрахлориды элементов VII группы

MCl_4	ReCl_4	BhCl_4	TcCl_4
$A(\text{Cl}^-, \text{g})$, кДж·моль ⁻¹	-181	-171	-168

5. Тетрахлориды элементов VIII группы

MCl_4	RuCl_4	OsCl_4	HsCl_4
$A(\text{Cl}^-, \text{g})$, кДж·моль ⁻¹	-223	-209	-175

Для актинидов NpCl_4 и PuCl_4 значения $A(\text{Cl}^-, \text{g}) \approx -270 \pm 20$ кДж·моль⁻¹ превышают значения $A(\text{Cl}^-, \text{g})$, полученные для d -элементов VII и VIII групп.

Таким образом, RfCl_4 , ThCl_4 и HfCl_4 в качестве акцепторов ионов хлора лучше, чем ZrCl_4 ; а DbCl_4 и TaCl_4 — лучше, чем NbCl_4 . Хлориды элементов IV группы (RfCl_4 , ThCl_4 , HfCl_4 , ZrCl_4) лучше, чем соответствующие хлориды элементов V группы (DbCl_4 , PaCl_4 , TaCl_4 , NbCl_4). Хлориды SgCl_4 , MoCl_4 и WCl_4 в качестве акцепторов ионов хлора хуже, чем UCl_4 , а BhCl_4 и HsCl_4 — хуже, чем NpCl_4 и PuCl_4 .

В некоторых экспериментальных исследованиях по химии Rf, Db, Sg обнаружено немонотонное изменение свойств в последовательности $4d > 6d > 5d$. «Предсказание инверсной тенденции в свойствах при переходе от $5d$ - к $6d$ -элементам» было заявлено¹⁵ в качестве нового эффекта в химии. Теоретически инверсия объясняется влиянием р.э. для ТAn, однако экспериментально в химии $3d$ -, $4d$ -, $5d$ -, $5f$ -элементов выявлены разные тенденции, в том числе и инверсные. Так, в рассмотренном выше свойстве — сродстве тетрагалогенидов к ионам хлора — обнаруживаются разные тенденции.

В табл. 2 приведены значения сродства к ионам хлора $A(\text{Cl}^-, \text{c})$ кристаллических тетрахлоридов в серии ТAn: они менее отрицательны, чем соответствующие значения $A(\text{Cl}^-, \text{g})$.

VI. Поведение трансактинидов в растворах

В серии ранних и более поздних работ^{12, 15, 16, 18, 92–140} были изучены нитратные, фторидные, хлоридные комплексы d -элементов, включая An. В новых работах наряду с комплексами $4d$ -, $5d$ -, $5f$ -элементов рассматривают также комплексы ТAn. Поведение соединений $4d$ -, $5d$ -элементов в водных растворах ранее изучали экстракционным методом в двухфазной системе; этот метод до сих пор используют для изучения $4d$ -, $5d$ - и $6d$ -элементов. В настоящее время, как и 40–50 лет назад, для экстракции Zr и Hf из растворов минеральных кислот (HCl , HNO_3 , HClO_4) применяют три- n -

бутилфосфат (ТБФ). Этот реагент и сейчас используют для экстракции Zr, Hf с добавлением Rf для сравнения стабильности нейтральных комплексов (RfCl_4)_{aq} с (HfCl_4)_{aq} и (ZrCl_4)_{aq}. Как ранее изучали влияние гидролиза на процессы комплексообразования и экстракции Zr^{IV} и Hf^{IV} , так и сейчас изучают его для Rf^{IV} .

Однако выводы, которые были сделаны на основании исследования комплексообразования, в ранних и новых работах не всегда совпадают. В современной литературе результаты объясняют влиянием р.э. и спецификой экспериментов, которые проводят с единичными атомами. По нашему мнению, существуют и другие причины несоответствия новых и старых результатов, которые будут обсуждены ниже.

1. Хлоридные анионные комплексы

Известно, что четвертичные аммониевые соли экстрагируют Zr^{IV} и Hf^{IV} в виде анионов. Еще в ранних исследованиях было установлено, что в кислой среде при низкой концентрации катионов процессы гидролиза и полимеризации в водной фазе подавляются.¹⁴⁰ Такие условия подобны условиям, в которых проводят эксперименты с ТAn (исследования поведения единичных атомов) и их гомологами по группам. Экстракционным методом в двухфазной системе при использовании четвертичных аммониевых солей в качестве экстрагентов было установлено,^{92, 93} что Rf, Hf, Zr образуют анионные комплексы MCl_6^{2-} , которые более стабильны, чем комплексы AnCl_6^{2-} . В работе⁹⁴ было показано, что RfCl_6^{2-} более стабилен, чем HfCl_6^{2-} и ZrCl_6^{2-} . Согласно данным работы²¹ стабильность анионов MCl_6^{2-} (aq) в IV группе увеличивается при переходе от легких к тяжелым элементам. Так, $\Delta_f H^\circ(\text{MCl}_6^{2-}, \text{aq})$ равны -1473 , -1577 , -1637 кДж·моль⁻¹ для Zr, Hf и Rf соответственно. Таким образом, стабильность анионов возрастает в ряду $\text{ZrCl}_6^{2-} < \text{HfCl}_6^{2-} < \text{RfCl}_6^{2-}$, который согласуется с данными работ^{92–94}. Установлено, что хотя анионы MCl_6^{2-} (aq) в серии ТAn более стабильны, чем соответствующие анионы в $4d$ - и $5d$ -сериях, однако монотонное увеличение стабильности при переходе от $4d$ - к $6d$ -элементам наблюдается не во всех группах. Так, в VI группе прогнозируется немонотонное изменение термодинамической стабильности анионов MCl_6^{2-} (g) и MCl_6^{2-} (aq) в последовательности $\text{Sg} > \text{Mo} > \text{W}$.

2. Хлоридные нейтральные комплексы

Авторы работ^{15, 19} отмечают, что экспериментальные результаты по изучению экстракции нейтральных хлоридных комплексов Rf из концентрированных 8–12 М растворов HCl в ТБФ, полученные разными авторами,^{12, 15, 16, 19, 116, 129–132} противоречат друг другу. В работе¹² сделан вывод, что в процессе экстракции Rf ведет себя не как аналог Zr, Hf, а скорее как аналог Th и Pu. В работах^{19, 130} ряды экстракционной способности, соответствующие рядам изменения стабильности нейтральных комплексов, различаются: $\text{Zr} > \text{Rf} > \text{Hf}$ (см.¹⁹) и $\text{Zr} > \text{Hf} > \text{Rf}$ (см.¹³⁰). По способности комплексов Zr, Hf и Rf к гидролизу эти элементы располагаются в следующем ряду: $\text{Hf} > \text{Rf} > \text{Zr}$ (см.¹⁹). Высказано предположение,^{15, 19} что в экстракционном процессе имеет место конкуренция между гидролизом и образованием внутрисферных комплексов



Автор работы¹⁵ считает, что гидролизованные комплексы не экстрагируются в органическую фазу, так как в водной фазе образуются сильные водородные связи между OH^- и H_2O .

Вообще говоря, в ранних работах^{117–120, 133–136} экспериментально установлено, что при определенных условиях

гидролизованные комплексы и Zr^{IV} , и Hf^{IV} экстрагируются вместе с негидролизованными. Показано также, что гидролизованные формы Zr и Hf существуют в слабокислых растворах только при большой концентрации Zr^{IV} и Hf^{IV} .

Авторы работ^{15, 19} постулируют, что тенденция в изменении эффективных зарядов $q(Zr) > q(Rf) > q(Hf)$ в газообразных молекулах MCl_4 ($q(ZrCl_4) = 1.18$, $q(RfCl_4) = 1.07$ и $q(HfCl_4) = 1.04$) проявляется во всех процессах, происходящих в растворах: способности к гидролизу ($Hf > Rf > Zr$) и образованию комплексов $MCl_4(aq)$ ($Zr > Rf > Hf$), экстракционной способности ($Zr > Rf > Hf$). Однако в работе⁹ было показано, что точность квантово-химических расчетов эффективных зарядов, равная ± 1 , в 25–30 раз меньше, чем разница в зарядах q для Rf и Hf (0.03), на основании чего авторы работ^{15, 19} объясняют процессы, происходящие в растворах. Таким образом, использование подобных квантово-химических подходов в данном случае некорректно.

В ранней работе⁷⁰ установлено, что в растворах HCl в основном образуются гидролизованные внешнесферные комплексы $[M_4(OH)_8(H_2O)_{16}]Cl_8$ ($M = Zr$, Hf) полимерного типа, которые стабилизируются за счет образования связей $M-M$ и мостиковых связей $M-OH-M$. Эти данные находятся в противоречии с гипотезой, высказанной в работе¹⁵. Структурные данные показывают, что в растворах атомы металла образуют тримерные и тетramerные кластеры, которые также стабилизируют гидролизованные комплексы. Без этих стабилизирующих факторов в концентрированных растворах HCl мономерные внутрисферные гидролизованные комплексы термодинамически неустойчивы.

В специфических условиях экспериментов с единичными атомами TAn образование гидролизованных форм кластерного типа $[TAn_4(OH)_8(H_2O)_{16}]Cl_8$ исключается, а гидролизованные внешнесферные комплексы мономерного типа $[TAn(OH)_2(H_2O)_4]Cl_2$ нестабильны. В исследованиях с отдельными атомами TAn в концентрированных растворах HCl гидролиз не определяет экстракционную последовательность.

Ранние работы^{133–136, 140} по изучению экстракции Zr^{IV} и Hf^{IV} из концентрированных кислых растворов моделируют современные условия экспериментов, поэтому их можно использовать для поддержки выдвигаемой здесь идеи, что в химии трансактинидов гидролиз не определяет экстракционную последовательность. В них микроколичества Zr^{IV} и Hf^{IV} использовали как раз для того, чтобы подавить процессы гидролиза и образования полимерной структуры. Так, в работах^{134, 135} установлено, что при благоприятных условиях (в концентрированных кислых растворах при малой концентрации Zr^{IV} и Hf^{IV}) в органической фазе образуются простые аддукты (MCl_4 , aq)·2ТБФ. На этом основании можно сделать вывод, что в растворах в основном образуются внутрисферные комплексы $RfCl_4(H_2O)_m$, а при экстракции две молекулы H_2O замещаются на две молекулы ТБФ. Образование более стабильных комплексов $RfCl_4(aq)$ обуславливает экстракционную тенденцию $Zr > Hf > Rf$, установленную экспериментально¹³⁰ при экстракции из 8 М HCl в ТБФ. Образование гидратированных комплексов $Rf^{IV}(H_2O)_x$ постулировалось в работе¹²².

В особых условиях экспериментов с отдельными атомами можно было бы предположить существование гидратированных комплексов $TAn^{IV}(aq)$, например $Rf^{IV}(aq)$, и оценить значения $\Delta_fH^\circ(TAn^{IV}, aq)$ и $\Delta_fH^\circ(MCl_4, aq)$ для TAn серии (см. табл. 2). В IV группе стабильность $M^{IV}(aq)$ и $MCl_4(aq)$ почти монотонно увеличивается от Zr к Th : $\Delta_fH^\circ(ZrCl_4, aq) = -1139$; $\Delta_fH^\circ(HfCl_4, aq) = -1243$; $\Delta_fH^\circ(RfCl_4, aq) = -1303$; $-\Delta_fH^\circ(ThCl_4, aq) = -1486$ кДж·моль⁻¹.

Было бы интересно оценить константу гидролиза для слабокислых растворов. В работе¹² было показано, что по способности к гидролизу Rf^{IV} близок к актинидам An^{IV} , а не

к Hf^{IV} и Zr^{IV} . На основе экспериментальных данных установлено, что первая константа гидролиза lgK_H для иона Rf^{IV} лежит между значениями lgK_H для ионов тория и плутония: $lgK_H(Pu^{IV}) > lgK_H(Rf^{IV}) > lgK_H(Th^{IV})$. Можно отметить весьма приближенную качественную взаимосвязь между ионными радиусами $r(M^{IV}, K\mathcal{C} = 6)$ и $lgK_H(M^{IV})$, которая заключается в том, что уменьшающиеся значения $lgK_H(M^{IV})$ соответствуют увеличивающимся значениям $r(M^{IV})$:

Ион	Pu^{IV}	Ce^{IV}	U^{IV}	Th^{IV}
$lgK_H(M^{IV})$	-0.5	-0.7	-1.5	-3.2
Ион	Zr^{IV}	Hf^{IV}	Rf^{IV}	Pu^{IV}
$r(M^{IV}), \text{ \AA}$	0.72	0.73	0.78	0.86
	0.87	0.89	0.93	

По величине радиуса Rf расположен между $Zr-Hf$ и An . Это отражает качественную аналогию Rf с актинидами, отмеченную в работе¹² для процесса гидролиза.

3. Нитратные комплексы

В работах^{95, 96} в рамках структурно-термодинамической модели была изучена стабильность нитратных комплексов трехвалентных лантанидов. Применение этой модели к изучению стабильности нитратных комплексов Zr^{IV} , Hf^{IV} , Rf^{IV} , Ce^{IV} , Th^{IV} в слабокислых растворах показало, что ΔG° при образовании нитратных аква-комплексов $[M(NO_3)_x]^{(4-x)+}$ ($M = Zr$, Hf , Rf , Pu , Ce , Th , $x = 1-3$) уменьшается при переходе от Zr к Th .

Комплексы	$\Delta G^\circ[M(NO_3)_x]^{(4-x)+}$					
	Zr	Hf	Rf	Pu	Ce	Th
$[MNO_3]^{3+}(aq)$	1.4	+0.9	-1.4	-3.8	-4.5	-6.9
$[M(NO_3)_2]^{2+}(aq)$	+6.0	+5.5	+0.4	-5.6	-6.7	-8.7

Эти результаты находятся в соответствии с ранними экспериментальными данными,^{97–105} согласно которым способность к образованию катионных внешнесферных комплексов с анионами NO_3^- в слабых азотокислых растворах у Rf больше, чем у Zr и Hf , но меньше, чем у f -элементов.

4. Фторидные комплексы

В рамках той же модели автором настоящего обзора было показано, что изменение свободной энергии ΔG° при образовании внутрисферных комплексов $[MF]^{3+}(aq)$ соответствует незначительному изменению энергии ΔG° при переходе от Zr к Th . Значения $\Delta G^\circ[MF]^{3+}(aq)$ для Zr , Hf , Rf и Th равны -42.0, -40.0, -38.0 и -36.0 (в кДж·моль⁻¹) соответственно. Таким образом, Rf по стабильности катионных комплексов $[RfF]^{3+}(aq)$ примыкает к своим аналогам и располагается между $Zr-Hf$ и Th , хотя разница между значениями ΔG° невелика. Эти теоретические результаты коррелируют с результатами ранних работ,^{106–112, 139} в которых экспериментально были получены значения ΔG_{HF}° и $\Delta G_{F^-}^\circ$ при изучении катионных фторидных комплексов Zr , Hf , Th для реакций образования комплексов $\{[MF]^{3+} + [H^+](aq)\}$ при присоединении молекулы HF с последующим выделением протона, а также комплексов $[MF]^{3+}(aq)$. Фторидный лиганд при образовании внутрисферных комплексов $[MF]^{3+}(aq)$ может рассматриваться как недиссоциированная кислота или как анион. В зависимости от этого значения ΔG_{HF}° и $\Delta G_{F^-}^\circ$ для одного и того же M отличаются примерно на 5–10 кДж·моль⁻¹. Тананаев¹⁰⁶ показал, что при образовании комплекса $[ThF]^{3+}(aq)$ изменение свободной энергии равно -34 кДж·моль⁻¹, тогда как Арланд¹³⁹ приводит значение -44 кДж·моль⁻¹. Можно заключить, что стабиль-

ность катионных комплексов $[\text{ThF}]^{3+}$ (aq), $[\text{HfF}]^{3+}$ (aq), $[\text{ZrF}]^{3+}$ (aq) различается несущественно. Из экспериментальных^{113–115} и рассчитанных^{4,21} значений стабильности (β) актинидных комплексов $[\text{AnF}]^{3+}$ (aq) или $[\text{AnF}]^{2+}$ (aq) можно сделать вывод, что Rf больше подобен своим аналогам по группе Hf и Zr, чем актинидам:

$$\lg \beta_2\{[\text{RfF}_2]^{2+}\text{(aq)}\} = 7.7; \lg \beta_2\{[\text{HfF}_2]^{2+}\text{(aq)}\} = 7.8;$$

$$\lg \beta_2\{[\text{PaF}_2]^{2+}\text{(aq)}\} = 8.3; \lg \beta_2\{[\text{Uff}_2]^{2+}\text{(aq)}\} = 12.4,$$

где β_2 — константа стабильности комплекса, содержащего два лиганда.

Другой вывод был сделан при изучении сорбции Rf, Hf, Zr и Th в смешанных растворах HNO_3 –HF в катион- и анионобменных колонках:^{16,18,116} при образовании фторидных комплексов поведение Rf отличается от поведения Hf и Zr и скорее напоминает Th в соответствии с уменьшающейся стабильностью комплексов $\text{Zr}^{IV} \approx \text{Hf}^{IV} > \text{Rf}^{IV} > \text{Th}^{IV}$. Теоретически эта тенденция объяснена тем, что F^- — жесткий анион и лучше взаимодействует с катионами малых размеров (Zr^{IV} и Hf^{IV}), а поведение Rf — есть прямое следствие р.э.¹⁸

Автор настоящего обзора придерживается точки зрения, что нельзя заявлять о р.э., проявляющихся в комплексах, для которых неизвестны ни состав, ни хотя бы тип (фторидные, нитратные или смешанные фторидно-нитратные, внутри- или внешнесферные и т.д.). Такие заявления дискредитируют фундаментальную идею о проявлении релятивизма в химических свойствах.

На основании ранних работ^{107, 117–120, 133–138} можно заключить, что в условиях эксперимента, описанного в работах^{16, 18, 116}, образуются скорее смешанные, а не простые фторидные комплексы. Известно, что особенность химии Hf^{IV} – Zr^{IV} при их экстракции из растворов двух неорганических кислот (HNO_3 –HF, HNO_3 –HCl, HNO_3 – HClO_4) является синергетический эффект, когда добавление второй кислоты и изменение ее концентрации приводит к высоким коэффициентам разделения этих элементов за счет образования смешанных комплексов.^{99, 117–120, 133–139} Синергизм обусловлен образованием разных по составу комплексов Zr^{IV} и Hf^{IV} , на чем и основан процесс их разделения экстракционным методом из смеси двух неорганических кислот. В ранних работах отмечалось, что в смешанных комплексах, например в $\text{MF}_x(\text{NO}_3)_{4-x}$, в зависимости от металла (Zr^{IV} , Hf^{IV} , Th^{IV}) меняется число x , т.е. соотношение между F^- и NO_3^- . Установлено существование комплексов $\text{ZrF}(\text{NO}_3)_3$ (см.¹¹⁷), $\text{HfF}_2(\text{ClO}_4)_2$ (см.¹⁰⁷), $\text{ZrCl}_{4-x}(\text{NO}_3)_x$ (см.¹¹⁸), $\text{M}(\text{NO}_3)_x(\text{ClO}_4)_{4-x}$ ($\text{M} = \text{Zr}$, Hf) (см.^{119, 136–138}), $\text{HfCl}_x(\text{ClO}_4)_{4-x}$ (см.^{136–138}), $\text{ZrCl}_5\text{NO}_3^-$ (см.¹³⁶) и др. Таким образом, сравнение ранних результатов по комплексообразованию и экстракции для Zr^{IV} , Hf^{IV} , Th^{IV} с новыми данными для Rf^{IV} , Zr^{IV} , Hf^{IV} , Th^{IV} убеждает, что авторы работы¹⁸ не приняли во внимание результаты ранних исследований и исходили из предположения, что анионы NO_3^- не принимают участия в комплексообразовании и для всех катионов Zr^{IV} , Hf^{IV} , Th^{IV} и Rf^{IV} образуется один и тот же тип фторидных комплексов, что сомнительно.^{133–139}

В работе¹¹⁶, в которой были пересмотрены результаты более ранней работы¹⁸, участие аниона NO_3^- в образовании комплексов не исключалось, но основной вывод о подобии резерфордия торию и его различии с Zr и Hf при образовании фторидных комплексов остался прежним.

Структура кристаллических нейтральных комплексов $\text{MF}_4(\text{H}_2\text{O})_3$ ($\text{M} = \text{Hf}$, Zr) изучена методом PCA.^{120, 121} Комплекс $\text{ZrF}_4(\text{H}_2\text{O})_3$ имеет димерную структуру, а $\text{HfF}_4(\text{H}_2\text{O})_3$ — полимерную, но в обоих комплексах КЧ = 8 за счет мостиковых связей. В $\text{ZrF}_4(\text{H}_2\text{O})_3$ имеются три связи $\text{Zr}–\text{OH}_2$ и пять связей $\text{Zr}–\text{F}$, а в $\text{HfF}_4(\text{H}_2\text{O})_3$ — шесть связей $\text{Hf}–\text{F}$ и две связи $\text{Hf}–\text{OH}_2$ (одна молекула воды решеточ-

ная). Видно, что сродство Hf к F^- больше, чем Zr. Можно предположить, что эта тенденция будет усиливаться при переходе к Rf, что подтверждается значениями энталпии образования кристаллических соединений $\Delta_f H^\circ(\text{MF}_4, \text{c})$, уменьшающимися при переходе к более тяжелым элементам.

$\text{MF}_4(\text{c})$	ZrF_4	HfF_4	RfF_4
$\Delta_f H^\circ, \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	–1912	–1930	–1997

В работах^{123–127} было доказано существование анионной формы $[\text{RfF}_6]^{2-}$, что хорошо вписывается в химию 4d- и 5d-элементов. В то же время известно, что хотя в кислых водных растворах, в которых соотношение HF : Hf > 1, комплексы $[\text{HfF}_6]^{2-}$ представляют собой доминирующую форму, при изменении этого соотношения могут образоваться и другие анионные формы. В связи с этим уместно вспомнить работу Тананаева и Гузеевой,¹²⁸ в которой показано, что термическая стабильность щелочных металлических солей Zr и Hf изменяется в последовательности $[\text{MF}_7]^{3-} > [\text{MF}_6]^{2-} > [\text{MF}_5]^-$. К этому можно добавить еще и результаты работы¹⁰⁷, в которой показано, что $[\text{HfF}_5]^{2-}$ в растворе нестабилен. Совокупность этих фактов не исключает возможность существования в растворе помимо $[\text{RfF}_6]^{2-}$ еще и $[\text{RfF}_7]^{3-}$, но это лишь предположение автора обзора.

VII. Стандартные энталпии образования кристаллических соединений $\Delta_f H^\circ(\text{A}_2\text{MCl}_6)$

В работах^{22, 26, 29, 30, 31, 49–55} получены стандартные энталпии образования кристаллических соединений A_2MCl_6 для многих элементов 4d- и 5d-серий, с катионами K^+ , Rb^+ , Cs^+ . Например, для солей K_2MCl_6 известны значения $\Delta_f H^\circ(\text{K}_2\text{MCl}_6, \text{c})$ для всех металлов 5d-серии от Hf до Pt и почти для всех в 4d-серии. Для 3d-, 4d- и 5d-элементов стандартные энталпии образования газообразных ионов MCl_6^{2-} и кристаллических солей K_2MCl_6 связаны линейным соотношением. Зная стандартные значения энталпий образования газообразных ионов MCl_6^{2-} для серий 4d-, 5d- и 6d-элементов и экспериментальные значения $\Delta_f H^\circ(\text{K}_2\text{MCl}_6, \text{c})$ для 4d- и 5d-элементов, можно рассчитать $\Delta_f H^\circ(\text{K}_2\text{MCl}_6, \text{c})$ для ТAn. Точность таких расчетов — $\pm 15 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Экспериментальные значения $\Delta_f H^\circ(\text{K}_2\text{MCl}_6, \text{c})$, $\Delta_f H^\circ(\text{Rb}_2\text{MCl}_6, \text{c})$ и $\Delta_f H^\circ(\text{Cs}_2\text{MCl}_6, \text{c})$ для 3d-, 4d- и 5d-элементов связаны между собой соотношениями, которые могут быть использованы для вычисления $\Delta_f H^\circ$ 6d-элементов ($\Delta_f H^\circ$ в $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$)

$$\Delta_f H^\circ(\text{Rb}_2\text{MCl}_6, \text{c}) = 1.014 \Delta_f H^\circ(\text{K}_2\text{MCl}_6, \text{c}),$$

$$\Delta_f H^\circ(\text{Cs}_2\text{MCl}_6, \text{c}) = 0.983 \Delta_f H^\circ(\text{K}_2\text{MCl}_6, \text{c}) - 83.$$

Рассчитанные теплоты образования трансактинидных солей $\Delta_f H^\circ(\text{K}_2\text{MCl}_6, \text{c})$, $\Delta_f H^\circ(\text{Rb}_2\text{MCl}_6, \text{c})$ и $\Delta_f H^\circ(\text{Cs}_2\text{MCl}_6, \text{c})$ приведены в табл. 2. Известно,³⁰ что энергии кристаллических решеток $U(\text{A}_2\text{MCl}_6, \text{c})$ и постоянные решеток $a(\text{A}_2\text{MCl}_6, \text{c})$ связаны простым линейным соотношением. Таким образом, зная значения $\Delta_f H^\circ(\text{A}_2\text{MCl}_6, \text{c})$, можно рассчитать $U(\text{A}_2\text{MCl}_6, \text{c})$ и постоянные решеток $a(\text{A}_2\text{MCl}_6, \text{c})$ для трансактинидных калиевых, рубидиевых и цезиевых солей (см. табл. 1).

VIII. Заключение

В настоящем обзоре показано, что ТAn обладают двойственным характером: их химические свойства могут быть подобны как свойствам элементов 4d- и 5d-серий, так и (в некоторых случаях) легких актинидов. Однако с увеличением $Z(\text{An})$ или $Z(\text{TAn})$ это подобие уменьшается. Летучесть тетрагалогенидов легких актинидов уменьшается с увеличе-

нием порядкового номера актинида, а для 4d- и 5d-элементов она увеличивается. Наибольшее подобие наблюдается в термодинамических свойствах элементов IV группы (Zr–Hf–Rf–Th). Термодинамическая стабильность галогенидных соединений TAn^{IV} в газообразном, кристаллическом состояниях, а также в водных растворах уменьшается с увеличением Z(TAn), но увеличивается в группах при переходе от легких к тяжелым элементам.

Одной из причин несоответствия ранних (1960–70 гг.) и более поздних (1990–2000 гг.) результатов по исследованию летучести галогенидов и оксигалогенидов d-элементов, экстракции, гидролиза и комплексообразования в растворах является то, что имеющиеся экспериментальные данные в химии трансактинидов интерпретируют в рамках гипотезы, что р.э. приводят к изменению химических свойств в группах. Однако влияние р.э. на химические свойства трансактинидов в значительной степени компенсируется актинидным сжатием. В настоящее время не найдено ни одного подтвержденного экспериментально свойства в химии трансактинидов, которое можно было бы однозначно отнести к проявлению р.э.

Другой причиной такого несоответствия является отсутствие методов, позволяющих идентифицировать состав получающихся соединений трансактинидов. В экспериментах с единичными атомами постулируется полная аналогия химических свойств 4d-, 5d-, 6d-элементов по группам — один тип образующихся соединений с одним и тем же составом (хотя это не всегда так). В ранней литературе состав образующихся соединений 4d- и 5d-элементов тщательно анализировался и, как правило, был установлен.

Литература

1. В.И.Спицын, Г.В.Ионова. *Успехи химии*, **53**, 1249 (1984)
2. Г.В.Ионова. *Успехи химии*, **59**, 66 (1990)
3. Г.В.Ионова, Г.А.Герасимова. *Успехи химии*, **61**, 1656 (1992)
4. Г.В.Ионова. *Журн. координац. химии*, (4) (2002)
5. G.Ionova, S.Ionov, C.Rabbe, C.Hill, C.Madic, R.Guillaumont, G.Modolo, J.C.Krupa. *New J. Chem.*, **25**, 491 (2001)
6. G.Ionova, S.Ionov, C.Rabbe, C.Hill, C.Madic, R.Guillaumont, G.Modolo, J.C.Krupa. *Solv. Extract. Exchang.*, **19**, 391 (2001)
7. J.P.Desclaux, B.Fricke. *J. Phys.*, **41**, 943 (1980)
8. P.Prykkö. *Acc. Chem. Res.*, **12**, 276 (1979)
9. G.V.Ionova. In *Proceedings of the 5th International Conference on Nuclear and Radiochemistry*. Pontresina, 2000. P. 213
10. G.V.Ionova. In *Proceedings of the 5th International Conference «Université d'ete 1999»*. MéJannes-le-Clape, 1999. P. 100
11. I.Zvara. In *Proceedings of the 5th International Conference on Nuclear and Radiochemistry*. Pontresina, 2000. P. 180
12. K.E.Gregorich. In *Proceedings of the 1th International Conference on the Chemistry and Physics of the Transactinide Elements*. Seeheim, 1999. P. 10
13. B.Eichler. In *Proceedings of the 5th International Conference on Nuclear and Radiochemistry*. Pontresina, 2000. P. 203
14. A.Türler. In *Proceedings of the 5th International Conference on Nuclear and Radiochemistry*. Pontresina, 2000. P. 229
15. J.V.Kratz. In *Heavy Elements and Related New Phenomena*. World Scientific, New York, 1999. P. 129
16. M.Shädel. In *Proceedings of the 5th International Conference on Nuclear and Radiochemistry*. Pontresina, 2000. P. 184
17. R.Eichler, W.Brüchle, R.Dressler, R.Dressler, Ch.Düllmann, B.Eichler, H.W.Gägeller, K.E.Gregorich, D.C.Hoffmann, S.Hübener, D.T.Jost, U.Kirbach, C.A.Laue, V.M.Lavanchy, H.Nitsche, J.Patin, D.Piquet, M.Shädel, D.Strellis, S.Taut, L.Tobler, Y.Tsyganov, A.Türler, A.Vahle, P.Volk, A.Yakushev. In *Proceedings of the 5th International Conference on Nuclear and Radiochemistry*. Pontresina, 2000. P. 191
18. E.Strub, W.Brüchle, R.Eichler, H.W.Gägeller, J.P.Glatz, A.Grund, M.Gärtner, E.Jäger, D.T.Jost, U.Kirbach, J.V.Kratz, A.Kronenberg, Z.Li, A.Nähler, Y.Nagame, M.Shädel, B.Schausten, E.Scimpf, D.Schumann, P.Torle, K.Tsukada, A.Türler, S.Zauner. In *Proceedings of the 1th International Conference on the Chemistry and Physics of the Transactinide Elements*. Seeheim, 1999. P. O-11
19. W.Brüchle, B.Eichler, W.Gägeller, R.Günter, E.Jäger, D.T.Jost, J.V.Kratz, Y.Nagame, W.Paulus, V.Pershina, M.Shädel, B.Schausten, D.Shumann, A.Seibert, P.Törle, A.Türler, K.Tsukada, S.Zauner. In *Proceedings of the 1th International Conference on the Chemistry and Physics of the Transactinide Elements*. Seeheim, 1999. P. 15
20. И.Звара, Б.Эйшлер, В.З.Белов, Т.С.Зварова, Ю.С.Короткин, М.Р.Шалаевский, В.А.Щеголев, М.Хуссонноис. *Радиохимия*, **16**, 709 (1974)
21. Г.В.Ионова. *Журн. неорг. химии*, **47**, 610 (2002)
22. Г.Б.Бокий. *Кристаллохимия*. Изд-во МГУ, Москва, 1960
23. R.D.Shannon, H.Vincent. *Structure and Bonding. Vol. 19*. Springer-Verlag, Berlin, 1974
24. J.P.Desclaux. *At. Data Nucl. Data Tables*, **12**, 311 (1973)
25. *Молекулярные постоянные неорганических соединений*. (Под ред. К.С.Краснова). Химия, Ленинград, 1979
26. J.H.Canterford, R.Cotton. *Halides of the Second and Third Row Transition Metals*. Wiley, London, 1968
27. Г.В.Гиричев, В.М.Петров, Н.И.Гиричева, А.Н.Уткин, В.Н.Петрова. *Журн. структ. химии*, **22** (5), 65 (1981)
28. R.W.Wyckoff. *Crystal Structures*. Wiley-Interscience, New York, 1965
29. F.Cotton, G.Wilkinson. *Advances Inorganic Chemistry*. Wiley-Interscience, New York, 1988
30. H.D.B.Jenkins, K.R.Pratt. *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **22**, 1 (1979)
31. A.F.Wells. *Structural Inorganic Chemistry*. Clarendon Press, Oxford, 1962
32. S.Maniv. *J. Appl. Cryst.*, **9**, 245 (1976)
33. C.D.Kennedy, R.D.Peacock. *J. Chem. Soc.*, **1**, 3392 (1963)
34. H.J.Berthold, G.Jakobson. *Angew. Chem.*, **76**, 497 (1964)
35. F.A.Cotton. *Inorg. Chem.*, **3**, 780 (1964)
36. H.D.Grundy, R.D.Brown. *Can. J. Chem.*, **48**, 1151 (1970)
37. J.D.Bell, D.Hall, T.N.Waters. *Acta Crystallogr.*, **21**, 440 (1966)
38. N.Elder, J.E.Fergusson, C.J.Gainsford, J.H.Hickford, B.R.Penfold. *J. Chem. Soc., A*, 1423 (1967)
39. B.Fricke, J.T.Waber. *Actinides Rev.*, **1**, 433 (1971)
40. E.Johnson, B.Fricke, O.L.Keller Jr., C.W.Nestor Jr., T.C.Tucker. *J. Chem. Phys.*, **93**, 8041 (1990)
41. A.Bilewicz. In *Proceedings of the 1th International Conference on the Chemistry and Physics of the Transactinide Elements*. Seeheim, 1999. P. 87
42. R.D.Shannon. *Acta Cryst., Sect. A*, **32**, 751 (1976)
43. G.Choppin, E.Rizkalla. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. Lanthanide and Actinide Chemistry. Vol. 18*. Elsevier, Amsterdam, 1994
44. B.Krebs. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **8**, 146 (1969)
45. Г.В.Ионова, В.Г.Вохмин, В.И.Спицын. *Закономерности изменения свойств лантанидов и актинидов*. Наука, Москва, 1990
46. Г.В.Ионова, В.И.Спицын. *Эффективные заряды в соединениях актинидов*. Наука, Москва, 1989
47. V.I.Spitsyn, V.G.Vokhmin, G.V.Ionova. *Int. Rev. Phys. Chem.*, **4**, 57 (1985)
48. S.G.Bratsch, J.J.Lagowski. *J. Phys. Chem.*, **90**, 307 (1986)
49. D.D.Wagmann, W.H.William, V.B.Parker, R.H.Schumm, I.Halow, S.M.Bailey, K.L.Churney, R.L.Nuttall. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **11** (Suppl. 2), (2), (1982)
50. CODATA, *Thermodynamic Tables*. Hemisphere; Springer-Verlag, Berlin, 1987
51. M.W.Chase. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **14** (Suppl. 1), (1985)
52. *Thermochemical Properties of Inorganic Substances. Vols 1–2*. (Eds O.Knacke, O.Kubaschewski, K.Hesselmann). Springer-Verlag, Berlin, 1991
53. G.Ionova, C.Madic, R.Guillaumont. *Polyhedron*, **17**, 1991 (1998)

54. CODATA, *Key Values for Thermodynamics*. Hemisphere, New York, London, 1989
55. А.И.Ефимов, Л.П.Белорукова, И.В.Василькова, В.П.Чечев. *Свойства неорганических соединений*. Химия, Ленинград, 1983. 392 с.
56. Г.В.Ионова. *Радиохимия*, **37**, 282 (1995)
57. W.H.Zachariasen. *Acta Crystallogr.*, **5**, 19 (1952)
58. J.Fuger, V.B.Parker, W.N.Hubbard, F.L.Oetting. *The Chemical Thermodynamics of Actinide Elements and Compounds*. International Atomic Energy Agency, Vienna, 1983. Pt. 8
59. G.Ionova, C.Madic, R.Guillaumont. *Radiochim. Acta*, **78**, 83 (1997)
60. G.V.Ionova. In *Proceedings of the 5th International Conference on Nuclear and Radiochemistry*. Pontresina, 2000. P. 104
61. D.Brown. *Halides of Lanthanides and Actinides*. Wiley, London, 1968
62. *Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Т. IV.* (Под ред. В.П.Глушко, Л.В.Гурвича, Г.А.Бергмана, И.В.Вейса, В.А.Медведева, Г.А.Хачкурузова, В.С.Юнгмана). Наука, Москва, 1982
63. F.L.Oetting, M.Y.Rand, R.G.Accerman. *The Chemical Thermodynamics of Actinide Elements and Compounds*. International Atomic Energy Agency, Vienna, 1976. Pt. 1
64. L.Morss. In *The Chemistry of the Actinide Elements. Vol. 2*. (Ed. G.Seaborg). Chapman and Hall, London, 1971. P. 1673
65. Ю.С.Ежов, П.А.Акишин, Н.Г.Рамбиди. *Журн. структ. химии*, **10**, 763 (1969)
66. L.Morss. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. Vol. 18*. (Eds K.A.Gschneidner Jr., L.Eyring). Elsevier, New York, 1994
67. С.П.Ионов, Н.Т.Кузнецов. *Росс. хим. журн.*, **54**, 4 (2000)
68. P.Gross, C.Hayman. *Trans. Faraday Soc.*, **60** (Pt. 1), 45 (1964)
69. С.А.Шукарев, Н.Толмачева, В.М.Цинциус. *Журн. неорг. химии*, **7**, 679 (1962)
70. *Comprehensive Inorganic Chemistry. Vols 1–5*. (Eds J.C.Bailar, H.J.Emeleus, R.Nyholm, A.F.Trotman-Dickenson). Pergamon Press, New York, 1973
71. J.Weidlein, U.Müller, K.Dehnicke. *Spectrochim. Acta A*, **24**, 253 (1968)
72. H.G.Schnering, K.Wöhrle. *Angew. Chem.*, **75**, 684 (1963)
73. R.E.McCarley, B.A.Torp. *Inorg. Chem.*, **2**, 540 (1963)
74. M.Elder, B.R.Penfold. *Inorg. Chem.*, **5**, 1197 (1966)
75. I.R.Anderson, J.C.Sheldon. *Inorg. Chem.*, **7**, 2602 (1968)
76. M.J.Bennett, F.A.Cotton, B.M.Foxman, P.F.Stokely. *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 2759 (1967)
77. Д.Н.Суглобов, Г.В.Сидоренко, Е.Г.Левин. *Летучие органические и комплексные соединения f-элементов*. Энергоатомиздат, Москва, 1987
78. B.Zhuikov, V.Glebov, V.Nefedov. In *Proceedings of the 1st International Conference on the Chemistry and Physics of the Transactinide Elements*. Seeheim, 1999. P. 56
79. B.Eichler, H.Rossbach. *Radiochim. Acta*, **33**, 121 (1983)
80. I.Zvara, V.Belov, L.P.Chelnokov, V.P.Domanov, M.Hussonois, Yu.S.Korotkin, V.A.Shevolev, M.R.Shalaevsky. *J. Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **7**, 1109 (1971)
81. I.Zvara. *Radiochim. Acta*, **81**, 179 (1998)
82. B.Eichler. *Radiochim. Acta*, **72**, 19 (1996)
83. B.Eichler, W.A.Türler, H.W.Gäggeler. *J. Phys. Chem. A*, **103**, 9296 (1999)
84. H.W.Gäggeler, D.T.Jost, U.Baltensperger, Ya Nai-Qi, K.E.Gregorich, C.M.Gannett, H.L.Hall, R.A.Henderson, D.M.Lee, J.D.Li, M.J.Nurmia, D.C.Hoffman, A.Türler, Ch.Lienert, M.Shädel, W.Brüchle, J.V.Kratz, H.P.Zimmermann. *First Results from Gaschemistry Experiments with Hahnium. (Report of Paul Scherrer Institute No 49)*. Villigen, 1989
85. V.Pershina, B.Fricke, G.V.Ionova, M.Shädel. *Thermodynamic Volatility of Element 105 Halides. (GSI Scientific Report, 1991)*. Darmstadt, 1992
86. V.I.Lavrentiev, Ya.I.Gerassimov. *At. Energy Rev., Spec. Issue*, (2), 7 (1968)
87. I.Zvara, F.B.Yakushev, V.Ya.Lebedev, S.N.Timokhin. In *Proceedings of the 1st International Conference on the Chemistry and Physics of the Transactinide Elements*. Seeheim, 1999. P. O-15
88. S.Roy Morrison. *The Chemical Physics of Surfaces*. Plenum, New York, 1977
89. H.Selig, J.G.Malm. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **25** 349 (1963)
90. P.Gelbman, A.D.Westland. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **6**, 1598 (1974)
91. G.Ionova, J.C.Krupa, I.Gerard, R.Guillaumont. *New J. Chem.*, **19**, 677 (1995)
92. R.J.Silva, J.Harris, M.Nurmia, K.Eskola, A.Chiorso. *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **6**, 871 (1970)
93. E.K.Hulet, R.W.Lougeed, J.F.Wild, J.H.Landrum, J.M.Nitschke, A.Ghiorso. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **42**, 79 (1979)
94. D.C.Hoffman. *Radiochim. Acta*, **61**, 123 (1993)
95. С.П.Ионов, Н.Т.Кузнецов. *Координат. химия*, **24**, 896 (1998)
96. S.P.Ionov, G.V.Ionova, C.Madic, R.Guillaumont. In *Proceedings of International Conference Future of Nuclear Systems. Vol. 2*. Yokohama, 1997. P. 1424
97. А.С.Соловьев, З.Н.Цветкова, А.И.Иванцов. *Журн. неорг. химии*, **12**, 626 (1967)
98. А.Н.Ермаков, И.Н.Маров. Г.А.Евтикова. *Журн. неорг. химии*, **12**, 3372 (1967)
99. P.H.Tedesco, V.B.de Rumi, J.A.Gonzalez Quintana. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **30**, 987 (1968)
100. Е.В.Украинцев. *Радиохимия*, **7**, 641 (1965)
101. К.А.Петров, В.Б.Шевченко, В.Г.Тимошев, Ф.А.Макляев, А.В.Фокин, А.В.Родионов, В.В.Баландина, А.В.Елькина, З.И.Нагнибада, А.А.Волкова. *Журн. неорг. химии*, **5**, 498 (1960)
102. В.Г.Тимошев, К.А.Петров, А.В.Родионов, В.В.Баландина, А.А.Волкова, А.В.Елькина, З.И.Нагнибада. *Радиохимия*, **2**, 419 (1960)
103. А.Г.Рыков, Г.Н.Яковлев. *Радиохимия*, **8**, 27 (1966)
104. И.В.Шилин, В.К.Назаров. *Радиохимия*, **8**, 514 (1966)
105. В.С.Смелов, Ю.И.Верещагин. *Журн. неорг. химии*, **9**, 2775 (1964)
106. I.V.Tananaev. *Acta Chim. Sin.*, **25**, 391 (1959)
107. L.P.Varga, D.N.Hume. *Inorg. Chem.*, **3**, 77 (1964)
108. R.G.Deshpande, P.K.Khopkar, C.L.Rao, H.D.Sharma. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **27**, 2171 (1965)
109. Ю.А.Буслاءв, М.П.Густякова. *Журн. неорг. химии*, **10**, 1524 (1965)
110. B.Noren. *Acta Chem. Scand.*, **21**, 2435 (1967)
111. B.Noren. *Acta Chem. Scand.*, **21**, 2449 (1967)
112. B.Noren. *Acta Chem. Scand.*, **23**, 931 (1969)
113. R.Guillaumont. *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.*, **260**, 4739 (1965)
114. В.М.Вдовенко, Г.А.Романов, В.А.Щербаков. *Радиохимия*, **5**, 581 (1963)
115. A.Ahrland, L.Brandt. *Acta Chem. Scand.*, **20**, 328 (1966)
116. E.Strub, J.V.Kratz, A.Kronenberg, A.Nähler, U.Rieh, P.Torle, S.Zauner, W.Brüchle, E.Jäger, M.Shädel, B.Shausten, E.Schimpf, Z.Li, U.Kirbach, D.Schumann, D.T.Jost, A.Türler, M.Asai, Y.Nagame, M.Sakama, K.Tzukada, H.W.Gäggeler, J.P.Glatz. In *Proceedings of the 5th International Conference on Nuclear and Radiochemistry*. Pontresina, 2000. P. 225
117. С.С.Коровин, А.М.Резник, И.А.Апраксин. *Журн. неорг. химии*, **7**, 1483 (1962)
118. А.М.Резник, А.М.Розен, С.С.Коровин, И.А.Апраксин. *Радиохимия*, **5**, 49 (1963)
119. С.С.Коровин, К.Дедич, Е.Н.Лебедева, А.М.Резник. *Журн. неорг. химии*, **7**, 2475 (1962)
120. А.С.Соловьев, Г.А.Ягодин. *Химия экстракции циркония и гафния*. Изд-во ВИНИТИ, Москва, 1969. С. 120
121. D.Hall, C.E.F.Rickard, T.N.Waters. *Nature (London)*, **207**, 405 (1965)
122. A.Bilewicz, S.Siekierski, C.D.Kacher, K.E.Gregorich, D.M.Lee, N.J.Stoyer, B.Kadkhodayan, S.A.Kreek, M.R.Lane, E.R.Sylwester, M.P.Neu, M.F.Mohar, D.C.Hoffman. *Radiochim. Acta*, **75**, 121 (1996)
123. H.Bruchertseifer, B.Eichler, J.Estevez, I.Zvara. *Radiochim. Acta*, **47**, 41 (1989)

124. Z.Szeglowski, H.Bruchertseifer, V.P.Domanov, B.Gleisberg, L.I.Guseva, M.Hussonnois, G.S.Tikhomirova, I.Zvara, Yu.Ts.Oganessian. *Radiochim. Acta*, **51**, 71 (1990)
125. G.Pfrepper, R.Pfrepper, A.B.Yakushev, S.N.Timokhin, I.Zvara. *Radiochim. Acta*, **77**, 201 (1997)
126. G.Pfrepper, R.Pfrepper, D.Krauss, A.B.Yakushev, S.N.Timokhin, I.Zvara. *Radiochim. Acta*, **80**, 7 (1998)
127. M.Shädel, W.Brüchle, E.Jäger, E.Schimpf, J.V.Kratz, U.W.Scherer, H.P.Zimmermann. *Radiochim. Acta*, **48**, 171 (1989)
128. И.В.Тананаев, Л.С.Гузеева. *Изв. АН СССР. Неорг. материалы*, **4**, 207 (1968)
129. K.R.Czerwinski, C.D.Kacher, K.E.Gregorich, T.M.Hamilton, N.J.Hannink, B.Kadkhodayan, S.A.Kreek, D.M.Lee, M.J.Nurmia, A.Türler, G.T.Seaborg, D.C.Hoffman. *Radiochim. Acta*, **64**, 29 (1994)
130. C.D.Kacher, K.E.Gregorich, D.M.Lee, Y.Watanabe, B.Kadkhodayan, B.Wierczinski, M.R.Lane, E.R.Sylwester, D.A.Keeney, M.Hendriks, N.J.Stoyer, Y.Yang, M.Hsu, D.C.Hoffman, A.Bilewicz. *Radiochim. Acta*, **75**, 127 (1996)
131. K.R.Czerwinski, K.E.Gregorich, N.J.Hannink, C.D.Kacher, B.Kadkhodayan, S.A.Kreek, D.M.Lee, M.J.Nurmia, A.Türler, G.T.Seaborg, D.C.Hoffman. *Radiochim. Acta*, **64**, 23 (1994)
132. C.D.Kacher, K.E.Gregorich, D.M.Lee, Y.Watanabe, B.Kadkhodayan, B.Wierczinski, M.R.Lane, E.R.Sylwester, D.A.Keeney, M.Hendriks, D.C.Hoffman, A.Bilewicz. *Radiochim. Acta*, **75**, 135 (1996)
133. R.W.Catnall, S.J.E.Slater. *Coord. Chem. Rev.*, **11**, 131 (1967)
134. Л.М.Зайцев, В.М.Ключников, Г.Н.Воронская, И.А.Апраксин. *Журн. неорг. химии*, **17**, 2511 (1972)
135. В.М.Ключников, Л.М.Зайцев, С.С.Коровин, И.А.Апраксин. *Журн. неорг. химии*, **17**, 3030 (1972)
136. Ю.Н.Никитин, Ю.И.Миронов, А.М.Розен. *Успехи химии*, **45**, 2233 (1976)
137. O.Navratil, J.Smola, R.Kolouch. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **44**, 3656 (1979)
138. O.Navratil, R.Kolouch. *Hydrometallurgy*, **7**, 289 (1981)
139. S.Ahrland. In *The Chemistry of Actinide Elements. Vol. 2*. (Eds J.J.Katz, G.Seaborg, L.Morss). Elsevier, New York, 1986. P. 1480
140. D.H.Liem, O.Sinegribova. *Acta Chem. Scand.*, **25**, 301 (1971)

THERMODYNAMIC PROPERTIES OF HALIDE COMPOUNDS OF TETRAVALENT TRANSACTINIDES IN SOLUTION AND IN THE GASEOUS AND CRYSTALLINE STATES

G.V.Ionova

*Institute of Physical Chemistry, Russian Academy of Sciences
31, Leninsky prosp., 119991 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)335–1778*

Experimental and theoretical data on the structures and properties of compounds of tetravalent transactinides TAn^{IV} : Rf ($Z = 104$), Db ($Z = 105$), Sg ($Z = 106$), Bh ($Z = 107$), Hs ($Z = 108$), Mt ($Z = 109$), and TAn ($Z = 110$) are described systematically. The problem of disposition of TAn in the Periodic System of Elements is discussed and the properties of $6d$ -, $5d$ -, $4d$ -, $3d$ - and $5f$ -elements are compared. The regular features in the variation of thermodynamic characteristics of TAn^{IV} compounds *vs.* the atomic number $Z(TAn)$ are elucidated. The changes in the thermodynamic properties upon the formation of nitrate, fluoride and chloride TAn^{IV} complexes in solution are analysed.

Bibliography — 140 references.

Received 12th February 2002