

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 ¹¹⁰TAn ($Z = 110$). Рассмотрен вопрос о положении TAn в Периодической системе Менделеева и проведено сопоставление свойств соединений 6*d*-, 5*f*-, 5*d*-, 4*d*- и 3*d*-элементов. Сформулированы закономерности в изменении термодинамических характеристик соединений TAn^{IV} в зависимости от атомного номера $Z(\text{TAn})$. 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 энтальпии образования газообразных и кристаллических тетрагалогенидов	464
IV. Летучесть трансактинидных соединений в зависимости от их строения в твердом и газообразном состояниях	467
V. Стандартные энтальпии образования газообразных анионов MC ₆ ²⁻ и сродство тетрахлоридов к ионам хлора	470
VI. Поведение трансактинидов в растворах	471
VII. Стандартные энтальпии образования кристаллических соединений $\Delta_f H^\circ(\text{A}_2\text{MCl}_6)$	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.

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 дестабилизированными.

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.

Дата поступления 12 февраля 2002 г.

[†] 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 обуславливается 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 стабилизирующий $6s$ -электроны. Если предположить, что релятивистская стабилизация валентных s -электронов превалирует 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 энтальпий сублимации $\Delta_s H^\circ$ лантанидов и актинидов с их валентностью V в металлическом состоянии. Если бы р.э. оказывали влияние на энтальпию 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 химиками 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 данные¹¹⁻²⁰ 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 5*d*- к 6*d*-элементам, т.е. порядок изменения свойств становится 4*d*–6*d*–5*d*, 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 MCl₄, которые равны +1.18, +1.04 и +1.07 для Zr, Hf и Rf соответственно. Немонотонное изменение зарядов $q(\text{Zr}) > q(\text{Rf}) > q(\text{Hf})$ было использовано для объяснения процессов, происходящих в растворах (комплексообразование,^{15, 16} гидролиз¹⁹), а также в твердом состоянии (энтальпия сублимации¹⁴).

2. Трансактиниды логически продолжают закономерности, характерные для *d*-элементов, т.е. происходит переход 4*d*–5*d*–6*d* 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 3*d*-, 4*d*-, 5*d*- и 5*f*-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–Pa 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 4*d*-, 5*d*-, 5*f*-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 A₂MX₆, где A = K, Rb, Cs, X = Cl, Br, например в K₂PtCl₆, измеренное расстояние $r_{\text{Pt}-\text{Cl}}$, равное 2.34 Å, отличается от суммы ионных радиусов Cl[–] и Pt⁴⁺ (1.81 Å + 0.62 Å = 2.43 Å). На этом основании был сделан вывод, что связи M–X в этих соеди-

нениях имеют скорее ковалентный характер, чем ионный, поэтому нельзя использовать значения $r_{\text{ион}}$ для вычисления расстояний $r_{\text{M}-\text{X}}$. Позднее²³ наряду с $r_{\text{ион}}$ для 4*d*- и 5*d*-элементов стали приводить и ковалентные радиусы $r_{\text{ков}}$.

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

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

где a и c — коэффициенты, $n = 4, 5$.

Таким образом, если известны $r_{\text{max}}(nd)$ для всех элементов 4*d*-, 5*d*- и 6*d*-серий и расстояния $r_{\text{M}-\text{X}}$ в соединениях 4*d*- и 5*d*-элементов, то можно оценить соответствующие расстояния в соединениях 6*d*-элементов. В работе²⁴ релятивистским методом Дирака–Фока были рассчитаны $r_{\text{max}}(nd)$ для атомов 4*d*-, 5*d*- и 6*d*-серий. В газообразных молекулах MCl₄ были измерены $r_{\text{M}-\text{Cl}}$ для M = Ti, V, Zr, Hf, Mo, W, а в твердых солях A₂MCl₆ (A = K, Rb, Cs) — для M = Ti, Zr, Mo, Tc, Pd, Hf, W, Re, Ir, Os, Pt.^{25–38} Расстояния $r_{\text{M}-\text{X}}$ в соединениях 4*d*- и 5*d*-элементов были измерены,^{25–38} а расстояния $r_{\text{max}}(nd)$ для атомов 4*d*-, 5*d*-, 6*d*-серий, усредненные по степеням вырождения квантовых чисел $j = \pm 0.5$, рассчитаны.²⁴ Соотношение (1) было использовано для оценки структурных параметров в соединениях TAn^{IV} (см.^{4, 21}), таких как $r_{\text{M}-\text{X}}$ и $r_{\text{ков}} = r_{\text{M}-\text{X}} - r_{\text{X}}$ (X = Cl, $r_{\text{Cl}} = 0.99$ Å; X = Br, $r_{\text{Br}} = 1.14$ Å).

Структурные данные для TAn^{IV}: $r_{\text{ков}}$ (KЧ = 4) и $r_{\text{ков}}$ (KЧ = 6), $r_{\text{M}-\text{Cl}}$ и $r_{\text{M}-\text{Br}}$ в газообразных и кристаллических тетрагалогенидах, $r_{\text{M}-\text{Cl}}$ в газообразных анионах MCl₆^{2–}, постоянные решетки a для A₂TAnCl₆ (A = K, Rb, Cs) приведены в табл. 1.

Хотя использование $r_{\text{ион}}$ для оценки расстояния Pt–Cl в анионе PtCl₆^{2–} завышает его на 0.09 Å (см.²²), ионные радиусы для 3*d*-, 4*d*- и 5*d*-элементов приводятся во всех кристаллохимических таблицах, поскольку для фиксированных степени окисления и KЧ 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 KЧ = 6 были оценены значения $r_{\text{ион}}(\text{Rf}^{\text{IV}}) = 0.74$ (см.⁴¹), 0.75 (см.³⁹) и 0.79 Å (см.⁴⁰).

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

Таблица 1. Радиусы максимальной электронной плотности $r_{\text{max}}(6d)$, ковалентные и ионные ($r_{\text{ков}}$, $r_{\text{ион}}$) радиусы TAn^{IV} для KЧ = 4 и 6, расстояния $r_{\text{M}-\text{X}}$ в газообразных молекулах MX₄ и анионах MX₆^{2–}, а также в кристаллических соединениях MCl₄ (см.⁴). Постоянные решетки a для A₂MCl₆ (A = K, Rb, Cs). Все значения приведены в ангстремах.

Структурные параметры	Трансактиниды (M)						
	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	¹¹⁰ TAn
$r_{\text{max}}(6d)$ (см. ^a)	1.0417	0.976	0.924	0.881	0.846	0.814	0.786
$r_{\text{ков}}$ (KЧ = 4)	1.427	1.389	1.359	1.334	1.314	1.296	1.279
$r_{\text{ков}}$ (KЧ = 6)	1.551	1.514	1.486	1.462	1.442	1.424	1.409
$r_{\text{ион}}$ (KЧ = 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)	—	—	—	—	—	—
$r_{\text{M}-\text{Cl}}$, (MCl ₄ , г)	2.417	2.379	2.349	2.324	2.304	2.286	2.269
$r_{\text{M}-\text{Cl}}$, (MCl ₆ ^{2–} , г)	2.541	2.504	2.476	2.452	2.432	2.414	2.399
$r_{\text{M}-\text{Cl}}$, (MCl ₄ , c)	2.556	2.532	2.507	2.465	2.439	2.414	2.372
$r_{\text{M}-\text{Br}}$, (MBr ₄ , г)	2.567	2.529	2.499	2.474	2.454	2.436	2.419
$r_{\text{M}-\text{Br}}$, (MBr ₆ ^{2–} , г)	2.691	2.654	2.626	2.602	2.582	2.564	2.549
$a(\text{K}_2\text{MCl}_6)^f$	10.09	9.99	9.92	9.86	9.82	9.80	9.79
$a(\text{Rb}_2\text{MCl}_6)^f$	10.19	10.11	10.05	10.04	9.99	9.99	9.99
$a(\text{Cs}_2\text{MCl}_6)^f$	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 \AA (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} ($r_{\text{ион}} = 0.932 \text{ \AA}$) к Es^{IV} ($r_{\text{ион}} = 0.812 \text{ \AA}$) в соответствии со степенной зависимостью от Z . На основании этой зависимости было оценено значение $r_{\text{ион}}(\text{Rf}^{\text{IV}}) = 0.75 \text{ \AA}$. Таким образом, первое значение (0.78 \AA) отражает ковалентный характер связей, присущий соединениям d -элементов, а второе (0.75 \AA) — более ионный, присущий актинидам. Это указывает на двойственный характер TAn, проявляющих аналогично 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 \AA .²¹

Не все кристаллические соединения MX_4 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 ZrCl_4 имеют значения от 2.307 до 2.655 \AA (см.⁴⁴). Полагают,^{4,21} что в кристаллических тетрагалогенидах элементов $6d$ -серии КЧ также равно 6. Усредненные $r_{\text{M}-\text{X}}$ в MX_4 в кристаллическом (с) состоянии для $\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}, \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Mo}, \text{W}, \text{Tc}, \text{Re}, \text{Os}$ 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 MCl_6^{2-} в газовой (g) фазе, и в хлоридах $\text{MCl}_4(\text{c})$ 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 энтальпии 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 энтальпий образования соединений MX_4 $\Delta_f H^\circ(\text{MX}_4, \text{g})$ 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 энтальпия сублимации M, $\Delta_f H^\circ(\text{X}, \text{g})$ — стандартная энтальпия образования газообразных атомов X, $a - b/r(\text{M}-\text{X})$ — энергия всех связей $D(\text{MX}_4, \text{g})$ в газообразных молекулах MX_4 , a и b — коэффициенты. Подобное приближение использовали для расчета термодинамических свойств соединений An и Ln (в том числе актинонов) 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 $\text{M} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Zr}, \text{Nb}, \text{Mo}, \text{Ru}, \text{Hf}, \text{Ta}, \text{W}, \text{Os}$, 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 энтальпий образования газообразных тетрагалогенидов для $4d$ -, $5d$ -, $6d$ - и $5f$ -серий.

Как видно из рис. 1, термодинамическая стабильность тетрагалогенидов трансактинидов уменьшается с увеличением числа разрыхляющих электронов от RfCl_4 к тетрагалогениду ^{110}TAn . Та же тенденция наблюдается и для тетрагалогенидов $4d$ - и $5d$ -элементов: RuCl_4 и OsCl_4 имеют максимальные (наиболее положительные) значения энтальпий 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 $4d < 5d < 6d$, $4d \approx 5d < 6d$ 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 ($\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$)

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 $\Delta_h H^\circ(\text{MCl}_6^{2-}, \text{g})$ — энтальпия гидратации газообразных анионов MCl_6^{2-} .

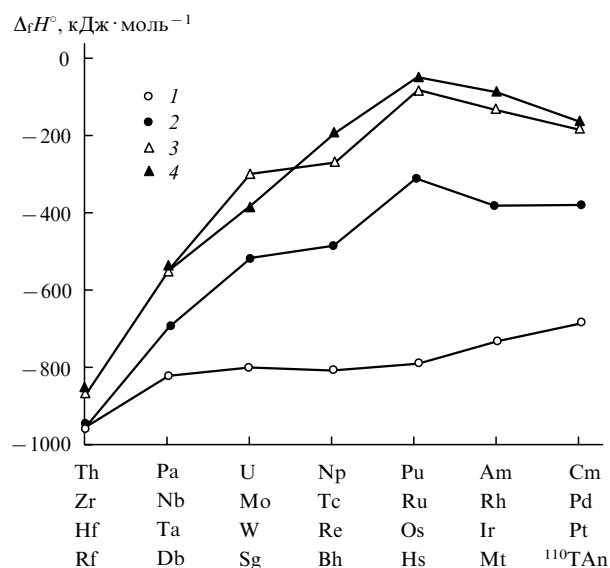


Рис. 1. Сопоставление $\Delta_f H^\circ(\text{MCl}_4, \text{g})$ для актинидов (1) и элементов 6d- (2), 5d- (3) и 4d-серий (4).

мая.^{12, 18} На рис. 2 сравниваются энергии связей $D(\text{MCl}_4, \text{g})$ газообразных тетрахлоридов 4d-, 5d и 6d-элементов и актинидов. Отметим еще раз, что $D(\text{MCl}_4, \text{g})$ в газообразных молекулах MCl_4 ($\text{M} = \text{Zr}, \text{Nb}, \text{Mo}, \text{Ru}, \text{Hf}, \text{Ta}, \text{W}, \text{Os}$), а также $D(\text{AnCl}_4, \text{g})$ ($\text{An} = \text{Th}, \text{U}, \text{Pu}$) рассчитаны из уравнения (2), в котором все величины, кроме D , а именно $\Delta_f H^\circ(\text{MX}_4, \text{g})$, $\Delta_s H^\circ(\text{M})$ и $4\Delta_f H^\circ(\text{X}, \text{g})$, получены экспериментально. Таким образом, для перечисленных соединений значения D могут быть рассмотрены как экспериментальные. В соединениях, для которых экспериментальные данные отсутствуют (TAn, а также Rh, Ir и Pd, Pt и An = Pa, Np, Am, Cm), энергии связей были рассчитаны автором настоящего обзора. Сопоставление

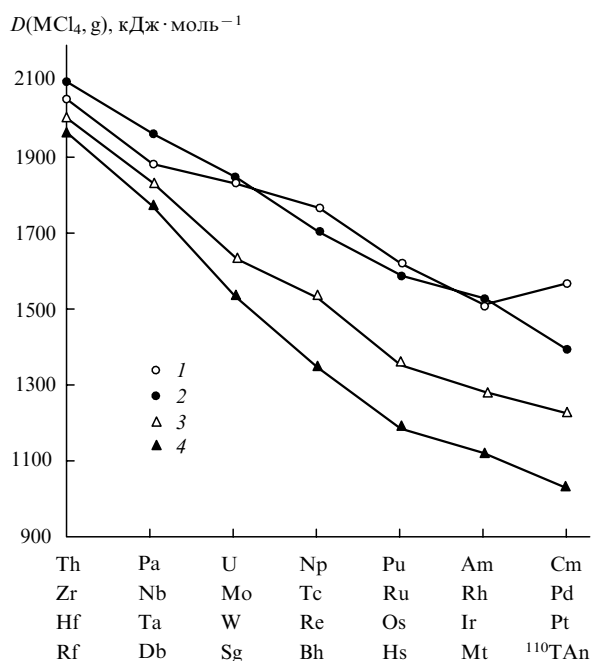


Рис. 2. Энергии связей $D(\text{MCl}_4, \text{g})$ актинидов (1) и элементов 6d- (2), 5d- (3) и 4d-серий (4).

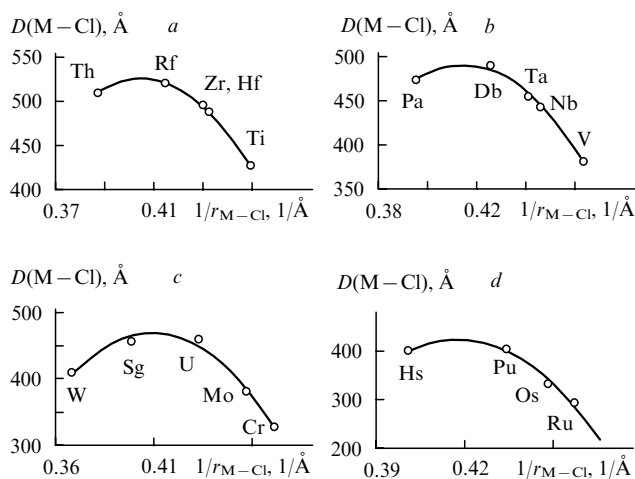


Рис. 3. Энергии связи $D(\text{M}-\text{Cl})$ в тетрахлоридах d-элементов в зависимости от $1/r_{\text{M}-\text{Cl}}(\text{г})$. а — IV группа, б — V группа, с — VI группа, д — VIII группа.

рис. 1 и 2 показывает, что энергии связей $D(\text{AnCl}_4, \text{g})$ для первой половины An-серии (Th–Cm) и $D(\text{MCl}_4, \text{g})$ для TAn отличаются незначительно, тогда как энтальпии образования для пар Pa–Db, U–Sg, Np–Bh, Pu–Hs, Am–Mt различаются существенно (кроме пары Rf–Th): меньшие значения $\Delta_s H^\circ(\text{An})$ по сравнению с $\Delta_s H^\circ(\text{M})$ приводят к большей термодинамической стабильности AnCl_4 по сравнению с MCl_4 .

В литературе широко обсуждаются вопросы о монотонном (переход 4d → 5d → 6d) или немонотонном (переход 4d → 6d → 5d) изменении свойств в группах и об аналогии в свойствах 5f- 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 $\text{MCl}_4(\text{г})$ и $\text{AnCl}_4(\text{г})$ в некоторых группах. Согласно уравнению (2) основные свойства, от которых зависит изменение термодинамической стабильности тетрахлоридов в группах, — $\Delta_s H^\circ(\text{M})$, $r_{\text{M}-\text{Cl}}$ и $D(\text{MCl}_4, \text{г})$. На рис. 3 представлена зависимость энергии связи $D(\text{M}-\text{Cl})$ от $1/r_{\text{M}-\text{Cl}}$ в IV, V, VI и VIII группах, включая актинидные псевдогомологи, а на рис. 4 — зависимость $\Delta_s H^\circ(\text{M})$ и $D(\text{M}-\text{Cl})$ от Z в этих группах.

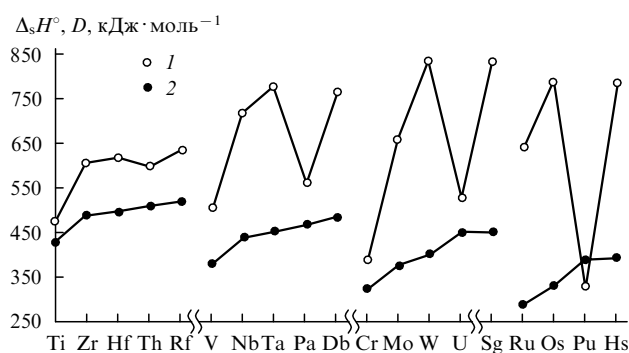


Рис. 4. Изменение $\Delta_s H^\circ(\text{M})$ (1) и $D(\text{M}-\text{Cl})$ (2) в тетрахлоридах элементов IV, V, VI и VIII групп, а также соответствующих актинидных псевдогомологов.

1. TiCl₄, ZrCl₄, HfCl₄, ThCl₄, RfCl₄

В IV группе для всех тетрахлоридов, кроме RfCl₄, в газовой фазе измерены межатомные расстояния (с точностью ± 0.02 Å) и $\Delta_f H^\circ(\text{MCl}_4, \text{г})$: $r_{\text{Ti}-\text{Cl}} = 2.23$ Å; $r_{\text{Zr}-\text{Cl}} = 2.32$ Å, $r_{\text{Hf}-\text{Cl}} = 2.33$ Å (см.²⁵), $r_{\text{Th}-\text{Cl}} = 2.58$ Å (см.⁶⁵).

На основании значений $\Delta_f H^\circ(\text{ThCl}_4, \text{г}) = -964$ кДж·моль⁻¹ и $\Delta_s H^\circ(\text{Th}) = 597.1$ кДж·моль⁻¹, взятых из работ^{61, 66}, можно получить величину $D(\text{ThCl}_4, \text{г})$, равную 2047 кДж·моль⁻¹. Таким образом, в ряду тетрахлоридов MCl₄ (M = Ti, Zr, Hf, Th и Rf) энергии связей $D(\text{MCl}_4, \text{г})$ равны 1720, 1965, 1997, 2047 и 2090 кДж·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 $\Delta_f H^\circ(\text{MCl}_4, \text{г})$ для M = Zr, Hf, Th, Rf (–870, –889, –964, –971 кДж·моль⁻¹ соответственно) элементы IV группы можно поделить на пары Zr–Hf и Th–Rf с близкими значениями $\Delta_f H^\circ(\text{MCl}_4, \text{г})$. По термодинамическим свойствам ThCl₄ попадает в группу хлоридов d-элементов, что подчеркивает особенности легких TAn: 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 $\Delta_f H^\circ(\text{MCl}_4, \text{г})$ 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 кДж·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 энтальпий сублимации в ряду $5f < 4d < 5d < 6d$ должна соответствовать согласно уравнению (2) наибольшей термодинамической стабильности ThCl₄.

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 ThCl₄. Такая последовательность обусловлена геометрией рассматриваемых молекул. В газовой фазе ZrCl₄ и HfCl₄ имеют тетраэдрическую координацию. Такая же координация принята и для ThCl₄ и UCl₄ методом электронной дифракции получена⁶⁵ искаженная симметрия C_{2v}. В результате наложения эффектов, обозначенных последовательностями (3) и (4) получаем

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

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

Таким образом, термодинамические свойства в двух парах — Zr–Hf и Th–Rf — близки.

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 Rf (Z = 104) должна быть больше, чем для Th (Z = 90). Это означает, что $r_{\text{Rf}-\text{Cl}}$ в RfCl₄ должно быть больше, чем $r_{\text{Th}-\text{Cl}}$ в ThCl₄, или по крайней мере они должны быть сравнимы. Измеренное расстояние $r_{\text{Th}-\text{Cl}} = 2.58$ Å (см.⁶⁵) и рассчитанное расстояние $r_{\text{Rf}-\text{Cl}} = 2.417$ Å (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 $\Delta_f H^\circ(\text{MCl}_4, \text{г})$ (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
$\Delta_f H^\circ(\text{MCl}_4, \text{г}), \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	–535	–567	–561	–707	–809

Однако, если термодинамическая стабильность RfCl₄ близка термодинамической стабильности ThCl₄, то DbCl₄ менее стабилен, чем PaCl₄, хотя $r_{\text{Pa}-\text{Cl}}$ (2.543 Å) больше $r_{\text{Db}-\text{Cl}}$ (2.379). В то же время энергия связи $D(\text{M}-\text{Cl})$ в газообразном MCl₄ увеличивается с ростом Z, т.е. от V к Db. Такая тенденция в изменении основных параметров обусловлена большой разницей (~ 200 кДж·моль⁻¹) в значениях энтальпии сублимации $\Delta_s H^\circ(\text{M})$ для Pa и Db.

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

Следует отметить, что для Th и Rf эта разница ~ 40 кДж·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 TAn 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

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

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

$\Delta_f H^\circ(\text{MCl}_4, \text{g})$ и $\Delta_s H^\circ(\text{M})$ (взяты 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 $\Delta_s H^\circ(\text{M})$ и $D(\text{M}-\text{Cl})$ могут приводить как к монотонной, так и к немонотонной зависимостям в значениях $\Delta_f H^\circ(\text{MCl}_4, \text{g})$ в группах. Величины $\Delta_f H^\circ(\text{MCl}_4, \text{g})$ 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 тетрагалоидов, проявляются в той или иной степени и в ряду тетрабромидов.

В работах^{48, 59} предложен метод для расчета энтальпий 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 энтальпий образования кристаллических соединений из газообразных атомов. Энтальпия образования твердых соединений рассчитывалась по уравнению

$$\Delta_f H^\circ(\text{MX}_4, \text{c}) = \Delta_s H^\circ(\text{M}) + 4\Delta_f H^\circ(\text{X}, \text{g}) - U(\text{MX}_4, \text{c}), \quad (5)$$

где $U(\text{MX}_4, \text{c})$ — энергия кристаллической решетки.

Энергии кристаллических решеток могут быть оценены исходя из параметров кристаллических решеток^{30, 45–48} или расстояний $r_{\text{M-X}}$. Так, с использованием известных значений $r_{\text{M-X}}$ и $U(\text{MX}_4, \text{c})$ или $r_{\text{An-X}}$ и $U(\text{AnX}_4, \text{c})$, вычисленных из экспериментальных значений $\Delta_f H^\circ(\text{MX}_4, \text{c})$ (M = Zr, Hf, Ta, Nb, Mo, W, Tc, Re, Ru, Os, Pt, Th, Pa, U, Np, Pu),^{45–76} была установлена взаимосвязь $r_{\text{M-X}}$ и $U(\text{MX}_4, \text{c})$ или $r_{\text{An-X}}$ и $U(\text{AnX}_4, \text{c})$, а затем рассчитаны $\Delta_f H^\circ(\text{MX}_4, \text{c})$ 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 $\Delta_f H^\circ(\text{MX}_4, \text{c})$ 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 энтальпии 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 ($< 700–800 \text{ K}$) 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 энтальпии 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 энтальпии сублимации $\Delta_s H^\circ(\text{ZrCl}_4) = \Delta_s H^\circ(\text{HfCl}_4) = 100 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, 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 энтальпия адсорбции $\Delta_a H^\circ_f$ на хроматографической поверхности, обычно на кварце. Энтальпию сублимации хлоридов и оксихлоридов $\Delta_s H^\circ_{298}$ вычисляют из линейной корреляции между этими величинами $\Delta_s H^\circ_{298}$ и $\Delta_a H^\circ_f$. 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

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

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 $70–80^\circ\text{C}$; 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 — $\Delta_a H^\circ_f$ составляли $50–250 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. 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 $\Delta_s H^\circ_7$, 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 M—Cl в газообразных соединениях соответствует большей летучести их твердых соединений. В работе¹⁴ такую модель использовали для объяснения тенденции в изменении летучести хлоридов MCl₄ (M = Rf, Hf, Zr). Однако экспериментальные данные показывают, что ковалентность связи M—X в газообразных молекулах MX₄ не может служить критерием летучести. Нет сомнений, что TiF₄ — более ионное соединение, чем TiI₄, но их летучесть одинакова.⁷⁰ Летучесть ковалентного соединения UCl₆ значительно ниже, чем ионного UF₆, а ионные соединения UF₆, NpF₆, PuF₆, являются наиболее летучими среди всех простых и комплексных соединений актинидов.⁶¹ В монографии¹⁵ приведены результаты расчета газообразных диоксигалогенидов VI группы MO₂Cl₂ (M = Mo, W, Sg), выполненные в рамках релятивистского метода дискретного варьирования. Расчет¹⁵ показал, что SgO₂Cl₂ — наиболее ковалентное соединение и должен обладать наивысшей летучестью в группе. Однако экспериментально был получен противоположный результат: SgO₂Cl₂ обладает наименьшей летучестью в группе.¹⁴ Тогда авторы работы¹⁵ предположили, что летучесть определяют дипольные моменты газообразных молекул μ (MO₂Cl₂), но экспериментальные данные показывают, что ни ковалентность связи в газообразных молекулах, ни их дипольные моменты не могут служить критерием летучести. Так, дипольные моменты μ (AnF₆) в серии газообразных молекул An = U, Np, Pu одинаковы, однако NpF₆ 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 RfCl₄, HfCl₄, ZrCl₄ 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 энтальпии сублимации соединений может быть энтальпия 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 энтальпий образования соединения в твердом и газообразном состояниях^{21, 67} (четвертый подход).

Идеи о необходимости учитывать при расчетах энтальпии сублимации соединений разницу в структуре двух фазовых состояний (возможно, через механизм адсорбции), высказаны 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 обуславливает²⁶ небольшое значение $\Delta_s H^\circ(\text{TiCl}_4) = 52 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Тетрахлориды циркония и гафния в газовой фазе, как и TiCl₄, имеют тетраэдрическое строение (КЧ = 4), но в твердом состоянии — это полимеры с октаэдрической координацией (КЧ = 6). Энтальпия сублимации для этих соединений²⁶ $\Delta_s H^\circ(\text{ZrCl}_4) \approx \Delta_s H^\circ(\text{HfCl}_4) \approx 100 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Увеличение КЧ в твердом состоянии по сравнению с газообразным на 2 единицы обуславливает увеличение $\Delta_s H^\circ(\text{ZrCl}_4)$ и $\Delta_s H^\circ(\text{HfCl}_4)$ по сравнению с $\Delta_s H^\circ(\text{TiCl}_4)$ 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 $\Delta_s H^\circ(\text{ThCl}_4)$ ($249 \pm 20 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$) по сравнению с $\Delta_s H^\circ(\text{TiCl}_4)$ примерно в 4 раза. Таким образом, КЧ при переходе от TiCl₄ к ThCl₄ в газообразных молекулах не меняются (КЧ = 4), но структура кристаллических соединений усложняется, что приводит к увеличению $\Delta_s H^\circ(\text{MCl}_4)$. Если бы все кристаллические соединения были построены из мономерных молекул, как TiCl₄, они имели бы небольшую энтальпию 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.

Энтальпии сублимации $\Delta_s H^\circ(\text{MCl}_4)$ коррелируют с ионными радиусами $r(\text{M}^{\text{IV}})$ Ti, Zr, Hf, Th в твердом теле.

M ^{IV}	КЧ	Ионный радиус $r(\text{M}^{\text{IV}})$, Å	$\Delta_s H^\circ(\text{MCl}_4)$, кДж · 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

$$\Delta_s H^\circ(\text{MCl}_4) \approx 442 r(\text{M}^{\text{IV}}) - 215 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Подставив значение $r(\text{Rf}^{\text{IV}})(\text{КЧ} = 6) = 0.75 - 0.78 \text{ Å}$, получим $\Delta_s H^\circ(\text{RfCl}_4) = 117 - 130 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, что близко к величине $\Delta_s H^\circ(\text{RfCl}_4) = 109 \pm 10 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, измеренной в работе¹⁴. Логично предположить, что RfCl₄ при адсорбции расширяет свою координационную сферу и увеличивает КЧ до 6 подобно ZrCl₄, HfCl₄, но не до 8, как в случае ThCl₄.

В литературе приводятся значения $\Delta_s H^\circ(\text{RfCl}_4) = 90 \pm 15$ (см.⁸⁰), $122 - 138 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ (см.⁸³). Эти значения $\Delta_s H^\circ(\text{RfCl}_4)$ 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 появляются 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 соединений 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 Pu(VII)/Pu(VI) и Np(VII)/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 энтальпией 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 энтальпий образования ($\Delta_f H^\circ$) газообразных молекул MO_2Cl_2 и MOCl_4 ($M = \text{Mo}, \text{W}$) 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 оксидов Mo , W и Sg , как нет и доказательств того, что измеренные¹⁴ энтальпии сублимации ($\Delta_s H^\circ = 114 \pm 11, 124 \pm 10$ и $127 \pm 10(21)$ 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 ($M = \text{Mo}, \text{W}$) легко присоединяют нейтральные кислородсодержащие молекулы с образованием $\text{MO}_2\text{Cl}_2 \cdot 2L$ ($L = \text{HCONMe}_2$, Me_2SO и др.), причем $\text{MoO}_2\text{Cl}_2 \cdot 2L$ в кристаллическом состоянии имеют мономерное строение, а $\text{WO}_2\text{Cl}_2 \cdot 2L$ — 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 ($M = \text{Mo}, \text{W}, \text{Sg}$).

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 макроколичеством вещества всегда отличаются от результатов, полученных с микроколичеством. 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 микроколичеств 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 энтальпией 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 энтальпию 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. Энтальпии сублимации тетрагалогенидов трансактинидов

Значения энтальпий сублимации $\Delta_s H^\circ(\text{MX}_4)$, где $X = \text{Cl}, \text{Br}$, рассчитывались автором для тетрагалогенидов элементов $4d$ -, $5d$ - и $6d$ -периодов и актинидов как разность между стандартными энтальпиями образования соединений в газообразном и кристаллическом состояниях. Для соединений TAn значения энтальпии 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 $\Delta_s H^\circ(\text{MCl}_4)$ (кДж·моль $^{-1}$):

M (IV группа) $\Delta_s H^\circ(\text{MCl}_4)$, кДж·моль $^{-1}$	Zr 112	Hf 102	Rf 106
M (V группа) $\Delta_s H^\circ(\text{MCl}_4)$, кДж·моль $^{-1}$	Nb 128	Ta 144	Db 141
M (VI группа) $\Delta_s H^\circ(\text{MCl}_4)$, кДж·моль $^{-1}$	Mo 113	W 160	Sg 158
M (VII группа) $\Delta_s H^\circ(\text{MCl}_4)$, кДж·моль $^{-1}$	Tc 112	Re 141	Bh 131
M (VIII группа) $\Delta_s H^\circ(\text{MCl}_4)$, кДж·моль $^{-1}$	Ru 109	Os 147	Hs 147
M (VIII группа) $\Delta_s H^\circ(\text{MCl}_4)$, кДж·моль $^{-1}$	Rh 83	Ir 115	Mt 112

Тенденции в изменении $\Delta_s H^\circ(\text{MCl}_4)$ 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 энтальпий сублимации тетрахлоридов элементов этой группы тоже близки. Рассчитанные энтальпии сублимации тетрахлоридов актинов имеют следующие значения (в кДж·моль $^{-1}$):

Актинид	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf
$\Delta_s H^\circ(\text{AnCl}_4)$	249	220	213	168	172	110	128	131	62

Неопределенность в рассчитанных значениях $\Delta_s H^\circ(\text{AnCl}_4)$ оценена как ± 20 кДж·моль $^{-1}$ на основании сравнения с соответствующими экспериментальными значениями для An = Th, U, Pu (см.^{61, 70}).

Сопоставляя энтальпии 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 $\Delta_s H^\circ(\text{M})$ и $\Delta_s H^\circ(\text{MCl}_4)$. Мы проверили правомочность этой идеи для An. Оказалось, что сопоставление экспериментальных и расчетных данных по $\Delta_s H^\circ(\text{An})$ и $\Delta_s H^\circ(\text{AnCl}_4)$ вдоль актинидной серии подтверждает наличие одной и той же тенденции в изменении этих величин. На основе корреляции между ними можно даже оценить $\Delta_s H^\circ(\text{AnCl}_4)$ с точностью ± 40 кДж·моль $^{-1}$. Это неплохая точность для предсказания тенденции, которая отражает уменьшение $\Delta_s H^\circ(\text{AnCl}_4)$ с уменьшением $\Delta_s H^\circ(\text{An})$. В свою очередь резкое уменьшение $\Delta_s H^\circ(\text{An})$ при переходе от легких к тяжелым An обусловлено изменением валентности V_{An} в металлическом состоянии.

Для переходных $4d$ -, $5d$ - и $6d$ -металлов зависимость $\Delta_s H^\circ(\text{M})$ от $Z(\text{M})$ почти параболическая: значения $\Delta_s H^\circ(\text{M})$ 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–¹¹²TAn) половин серии раздельно.

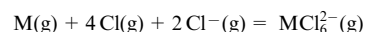
V. Стандартные энтальпии образования газообразных анионов MCl_6^{2-} и сродство тетрахлоридов к ионам хлора

Энтальпии образования газообразных анионов MCl_6^{2-} $\Delta_f H^\circ(\text{MCl}_6^{2-}, \text{g})$ 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:

$$\Delta_f H^\circ(\text{MCl}_6^{2-}, \text{g}) = \Delta_f H^\circ(\text{MCl}_6^{2-}, \text{aq}) - \Delta_h H^\circ(\text{MCl}_6^{2-}, \text{g}) + C, \quad (6)$$

где $\Delta_h H^\circ(\text{MCl}_6^{2-}, \text{g})$ — энтальпия гидратации газообразного аниона MCl_6^{2-} , C — константа ($C = -2\Delta_f H^\circ(\text{H}^+, \text{g}) - 2\Delta_h H^\circ(\text{H}^+, \text{g})$).

Энтальпия образования газообразных анионов $\Delta_f H^\circ(\text{MCl}_6^{2-}, \text{g})$ является основным параметром при расчете энтальпии образования твердых солей A_2MCl_6 . Для реакции



величины $\Delta_f H^\circ(\text{MCl}_6^{2-}, \text{g})$ можно предсказать исходя из уравнения

$$\Delta_f H^\circ(\text{MCl}_6^{2-}, \text{g}) = \Delta_s H^\circ(\text{M}) + 4\Delta_f H^\circ(\text{Cl}, \text{g}) + 2\Delta_f H^\circ(\text{Cl}^-, \text{g}) - \left[c - \frac{d}{r(\text{M}-\text{Cl})} \right], \quad (7)$$

где последний член

$$c - \frac{d}{r(\text{M}-\text{Cl})} = D(\text{MCl}_6^{2-})$$

представляет собой энергию связей в анионе, коэффициенты c и d находятся из экспериментальных значений $\Delta_f H^\circ(\text{MCl}_6^{2-}, \text{g})$ для элементов $4d$ - и $5d$ -серий; величины $r(\text{M}-\text{Cl})$ для КЧ = 6 приведены в табл. 1.

На основе уравнения (7) можно рассчитать значения $D(\text{M}-\text{Cl})$ для всех $4d$ -, $5d$ - и $6d$ -элементов, а также значения $\Delta_f H^\circ(\text{MCl}_6^{2-}, \text{g})$ для TAn. Такие расчеты выполнены автором для анионов $4d$ - и $5d$ -элементов с неопределенностью ± 15 кДж·моль $^{-1}$. Энтальпии образования $\Delta_f H^\circ(\text{MCl}_6^{2-}, \text{g})$, $\Delta_f H^\circ(\text{MCl}_6^{2-}, \text{aq})$ и $\Delta_h H^\circ(\text{MCl}_6^{2-}, \text{g})$ приведены в табл. 2.

Установлено, что в трансактинидной серии термодинамическая стабильность газообразных анионов MCl_6^{2-} и аква-ионов ($\text{MCl}_6^{2-}, \text{aq}$) уменьшается с увеличением $Z(\text{TAn})$, тогда как по группам эти величины изменяются в порядке $4d < 5d < 6d$. Такая же тенденция в серии TAn наблюдается для анионов MBr_6^{2-} .

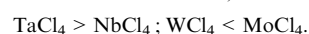
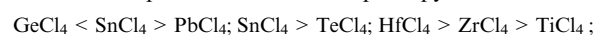
Сродство $A(\text{Cl}^-, \text{g})$ соединений MCl_4 в твердом и газообразном состояниях к двум ионам Cl^- может быть рассчитано по уравнениям

$$A(\text{Cl}^-, \text{g}) = \Delta_f H^\circ(\text{MCl}_6^{2-}, \text{g}) - \Delta_f H^\circ(\text{MCl}_4, \text{g}) - 2\Delta_f H^\circ(\text{Cl}^-, \text{g})$$

и

$$A(\text{Cl}^-, \text{c}) = \Delta_f H^\circ(\text{MCl}_6^{2-}, \text{g}) - \Delta_f H^\circ(\text{MCl}_4, \text{c}) - 2\Delta_f H^\circ(\text{Cl}^-, \text{g}).$$

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 $A(\text{Cl}^-, \text{г})$ для тетра-хлоридов $4d$ -, $5d$ -, $6d$ -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
$A(\text{Cl}^-, \text{г}), \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	–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
$A(\text{Cl}^-, \text{г}), \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	–266	–246	–169

3. Тетрахлориды элементов VI группы

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

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

4. Тетрахлориды элементов VII группы

MCl_4	ReCl_4	BhCl_4	TcCl_4
$A(\text{Cl}^-, \text{г}), \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	–181	–171	–168

5. Тетрахлориды элементов VIII группы

MCl_4	RuCl_4	OsCl_4	HsCl_4
$A(\text{Cl}^-, \text{г}), \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	–223	–209	–175

Для актинидов NpCl_4 и PuCl_4 значения $A(\text{Cl}^-, \text{г}) \approx -270 \pm 20 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ превышают значения $A(\text{Cl}^-, \text{г})$, 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 немонокотное 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 объяснена влиянием р.э. для TAn, 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 $A(\text{Cl}^-, \text{с})$ кристаллических тетрахлоридов в серии TAn: они менее отрицательны, чем соответствующие значения $A(\text{Cl}^-, \text{г})$.

VI. Поведение трансаактинидов 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 TAn. 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 $(\text{RfCl}_4)_{\text{aq}}$ с $(\text{HfCl}_4)_{\text{aq}}$ и $(\text{ZrCl}_4)_{\text{aq}}$. 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 TAn (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 $\text{MCl}_6^{2-}(\text{aq})$ 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 $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ 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 $\text{MCl}_6^{2-}(\text{aq})$ в серии TAn 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 $\text{MCl}_6^{2-}(\text{г})$ и $\text{MCl}_6^{2-}(\text{aq})$ 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

гидролизированные комплексы и Zr^{IV} , и Hf^{IV} экстрагируются вместе с негидролизированными. Показано также, что гидролизированные формы Zr и Hf существуют в слабых 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 гидролизированные 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 тетрамерные кластеры, которые также стабилизируют гидролизированные комплексы. Без этих стабилизирующих факторов в концентрированных растворах HCl мономерные внутрисферные гидролизированные комплексы термодинамически неустойчивы.

В специфических условиях экспериментов с единичными атомами TAn образование гидролизированных форм кластерного типа $[TAn_4(OH)_8(H_2O)_{16}]Cl_8$ исключается, а гидролизированные 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 $(MCl_4, aq) \cdot 2TBФ$. 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 $TБФ$. Образование более стабильных комплексов $RfCl_4(aq)$ обуславливает экстракционную тенденцию $Zr > Hf > Rf$, установленную экспериментально¹³⁰ при экстракции из 8 M HCl в $TБФ$. 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 $\Delta_r H^\circ(TAn^{IV}, aq)$ и $\Delta_r H^\circ(MCl_4, aq)$ для TAn серии (см. табл. 2). В IV группе стабильность $M^{IV}(aq)$ и $MCl_4(aq)$ почти монотонно увеличивается от Zr к Th : $\Delta_r H^\circ(ZrCl_4, aq) = -1139$; $\Delta_r H^\circ(HfCl_4, aq) = -1243$; $\Delta_r H^\circ(RfCl_4, aq) = -1303$; $-\Delta_r H^\circ(ThCl_4, aq) = -1486$ кДж·моль⁻¹.

Было бы интересно оценить константу гидролиза для слабых 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 $lg K_H$ для иона Rf^{IV} лежит между значениями $lg K_H$ для ионов тория и плутония: $lg K_H(Pu^{IV}) > lg K_H(Rf^{IV}) > lg K_H(Th^{IV})$. Можно отметить весьма приближенную качественную взаимосвязь между ионными радиусами $r(M^{IV}, КЧ = 6)$ и $lg K_H(M^{IV})$, которая заключается в том, что уменьшающиеся значения $lg K_H(M^{IV})$ соответствуют увеличивающимся значениям $r(M^{IV})$:

Ион				Pu^{IV}	Ce^{IV}	U^{IV}	Th^{IV}
$lg K_H(M^{IV})$				-0.5	-0.7	-1.5	-3.2
Ион	Zr^{IV}	Hf^{IV}	Rf^{IV}	Pu^{IV}	Ce^{IV}	U^{IV}	Th^{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 слабых 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 азотнокислых 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 $[\text{ThF}]^{3+}(\text{aq})$, $[\text{HfF}]^{3+}(\text{aq})$, $[\text{ZrF}]^{3+}(\text{aq})$ различается несущественно. Из экспериментальных^{113–115} и рассчитанных^{4,21} значений стабильности (β) актинидных комплексов $[\text{AnF}]^{3+}(\text{aq})$ или $[\text{AnF}]_2^{2+}(\text{aq})$ можно сделать вывод, что Rf больше подобен своим аналогам по группе Hf и Zr, чем актинидам:

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

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

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 анионообменных 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 $\text{Zr}^{\text{IV}} \approx \text{Hf}^{\text{IV}} > \text{Rf}^{\text{IV}} > \text{Th}^{\text{IV}}$. 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 особенностью 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), $\text{M}(\text{NO}_3)_x(\text{ClO}_4)_{4-x}$ ($\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$) (см.^{119, 136–138}), $\text{HfCl}_x(\text{ClO}_4)_{4-x}$ (см.^{136–138}), $\text{ZrCl}_5\text{NO}_3^{2-}$ (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 $\text{MF}_4(\text{H}_2\text{O})_3$ ($\text{M} = \text{Hf}, \text{Zr}$) изучена методом РСА.^{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 $\text{KЧ} = 8$ 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 энтальпии 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 $\text{HF} : \text{Hf} > 1$, 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 нестабilen. 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 энтальпии образования кристаллических соединений $\Delta_f H^\circ(\text{A}_2\text{MCl}_6)$

В работах^{22, 26, 29, 30, 31, 49–55} получены стандартные энтальпии 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 энтальпии образования газообразных ионов MCl_6^{2-} и кристаллических солей K_2MCl_6 связаны линейным соотношением. Зная стандартные значения энтальпий 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 TAn. 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 TAn 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 4*d*- и 5*d*-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 4*d*-, 5*d*-, 6*d*-элементов по группам — один тип образующихся соединений с одним и тем же составом (хотя это не всегда так). В ранней литературе состав образующихся соединений 4*d*- и 5*d*-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.Pyykkö. *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'été 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.Shausten, 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.Shausten, D.Schumann, A.Seibert, P.Törlle, 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.Боккий. *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.Вейца, 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.Щукарев, 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.Scherner, 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.Rosbach. *Radiochim. Acta*, **33**, 121 (1983)
80. I.Zvara, V.Belov, L.P.Chelnokov, V.P.Domanov, M.Hussonois, Yu.S.Korotkin, V.A.Shegolev, 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.Lougheed, 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. *Координац. 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.Соловкин, 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.Нагнибеда, 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.Нагнибеда. *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.Буслаев, 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.Rieth, 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.Tzukaada, 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.Соловкин, Г.А.Ягодин. *Химия экстракции циркония и гафния*. Изд-во ВИНТИ, 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.Hendricks, 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.Hendricks, D.C.Hoffman, A.Bilewicz. *Radiochim. Acta*, **75**, 135 (1996)
133. R.W.Catrrall, 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 6*d*-, 5*d*-, 4*d*-, 3*d*- and 5*f*-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