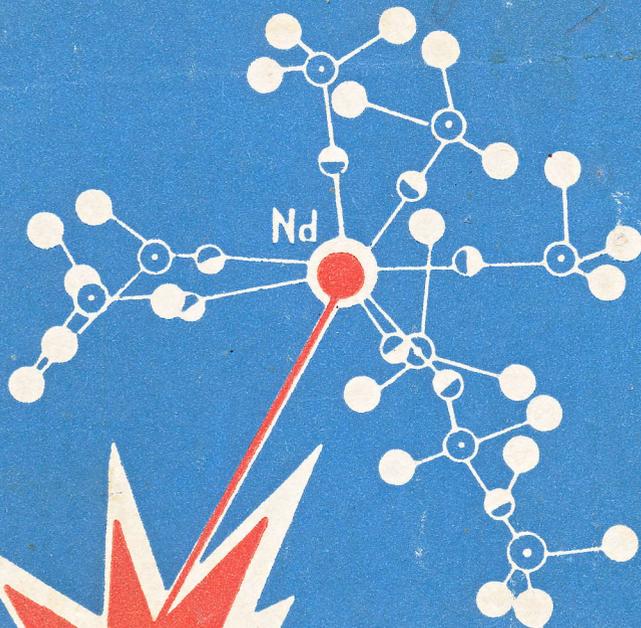


546  
A22

132550



# ЛАНТАНОИДЫ

Печатается по решению редакционно-издательского совета химического факультета Ростовского-на-Дону ордена Трудового Красного Знамени государственного университета

Рецензенты: доктор химических наук Я. И. Турьян, доктор химических наук К. Н. Багдасаров

В. Т. Панюшкин, Ю. А. Афанасьев, Е. И. Ханаев, А. Д. Гарновский, О. А. Осипов. **Лантаноиды. Простые и комплексные соединения.** Издательство Ростовского университета, 1980.  
296 с.

В монографии рассмотрены физико-химические и структурные аспекты химии простых (лантаноиды в металлическом состоянии, фториды, хлориды, бромиды, иодиды, нитраты и сульфаты лантаноидов) и координационных соединений. Проанализированы и сопоставлены термодинамические, кристаллохимические и спектроскопические данные. Особое внимание уделено вопросам химической связи и данным физических методов исследования (ЯМР, ЭПР, ИК, УФ, люминесценция), а также синтетической химии комплексов редкоземельных элементов.

Монография рассчитана на преподавателей и научных сотрудников, а также аспирантов и студентов, специализирующихся в области химии и физики лантаноидов.

П  $\frac{18.2-008}{M175(03)-80}$  без объявления

© Издательство Ростовского университета, 1980

## ВВЕДЕНИЕ

За последние 20 лет резко возрос интерес практиков и теоретиков к химии лантаноидов. Лантаноиды в виде металлов и различных соединений находят применение в химической и оптической промышленности, в цветной и черной металлургии, атомной, полупроводниковой, люминофорной, лазерной технике, военном деле, медицине, сельском хозяйстве и многих других областях человеческой деятельности. Физиков интересуют их полупроводниковые, магнитные, ядерные, оптические свойства, закономерности их изменения. Химики широко занимаются синтезом их новых соединений и сплавов, изучают характер изменения оптических, термодинамических и других свойств их соединений в зависимости от порядкового номера элемента. Большой теоретический интерес проявляется к лантаноидам в связи с развитием Периодического закона Д. И. Менделеева, разработкой многих проблем квантовой химии.

Так, например, электронная структура редкоземельных металлов дает возможность использовать их в качестве активного вещества в квантовых усилителях и генераторах оптического диапазона, а также в устройствах, позволяющих получить интенсивные параллельные пучки когерентного излучения.

Значительно расширился диапазон применения редкоземельных металлов и их соединений в электронике. В этом отношении наибольший интерес представляют магнитные свойства феррогранатов редкоземельных элементов, которые по своим свойствам превосходят обычные ферриты.

Некоторые сплавы редкоземельных металлов, обладающие ферромагнитными или антиферромагнитными свойствами, могут быть использованы в качестве веществ со сверхпроводимостью при низких температурах, а ряд соединений редкоземельных металлов — в качестве материалов для непосредственного превращения теплоты в электричество.

Все эти новые направления еще требуют проведения интенсивных теоретических исследований электронного строения и природы химических связей в соединениях редкоземельных элементов.

В связи с этим все шире становится поток оригинальных работ, публикуемых в научных журналах всех стран мира, а также монографий, посвященных лантаноидам.

Стала классической опубликованная более 20 лет назад монография В. В. Серебренникова [1]. обстоятельный анализ состояния химии комплексных соединений дан в монографии К. Б. Яцимирского с соавторами [2]. Проблемам физики и химии металлов и их сплавов посвящены монографии [3—5]. Вопросы геохимии лантаноидов рассмотрены в монографии Ю. А. Балашова [6]. Подробный обзор областей практического применения лантаноидов и их соединений приведен в книге [7]. В ряде монографий и сборников обзоров освещен ряд более узких вопросов химии лантаноидов [8—14].

Принимая во внимание указанное обилие литературы по лантаноидам, авторы настоящей монографии поставили перед собой задачу по возможности избежать повторений и попытались уделить основное внимание вопросам, не поднимавшимся в упомянутых выше работах или освещенных в них бегло, с другой стороны, авторы стремились касаться в основном вопросов общехимических и теоретических.

Исходя из этого в данной монографии рассматриваются галогениды, нитраты и сульфаты, имеющие большое значение в технологии металлических лантаноидов, экстракционных, хроматографических и осадительных технологических процессах разделения и очистки лантаноидов, комплексные соединения, также имеющие большое практическое значение. В начале монографии рассмотрены общие вопросы физикохимии металлов и ионов, необходимые для понимания и объяснения свойств их соединений.

В связи с ограниченностью объема выбор излагаемого материала в ряде мест определен субъективными причинами — личными научными интересами авторов. По этой же причине авторы не имели возможности дать полные библиографические списки по рассматриваемым вопросам.

Авторы будут благодарны всем читателям за критические замечания и предложения.

Введение написано О. А. Осиповым, главы 1, 2, 7, 8, 11 — Ю. А. Афанасьевым, 3, 10—15 — В. Т. Панюшковым, 4—6 — Е. И. Ханаевым, 9 — А. Д. Гарновским и О. А. Осиповым.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Серебренников В. В. Химия редкоземельных элементов, т. 1, т. 2. Томск, 1959, 1961.
2. Яцимирский К. Б. и др. Химия комплексных соединений редкоземельных элементов. Киев, 1966.
3. Тейлор К., Дарби М. Физика редкоземельных соединений. М., 1974.
4. Тейлор К. Интерметаллические соединения редкоземельных металлов. М., 1974.
5. Финкель В. А. Структура редкоземельных металлов. М., 1978.
6. Балашов Ю. А. Геохимия редкоземельных элементов. М., 1976.
7. Спеддинг Ф., Даан А. Редкоземельные металлы. М., 1965.
8. Рябчиков Д. И., Рябухин В. А. Аналитическая химия редкоземельных элементов и иттрия. М., 1966.
9. Рубинчик Я. С. Соединения двойных окислов редкоземельных элементов. Минск, 1974.
10. Ярембаш Е. И., Елисеев А. А. Халькогениды редкоземельных элементов. М., 1975.
11. Порай-Кошиц М. А., Асланов Л. А., Корытный Е. Ф. — В кн.: Итоги науки и техники, т. 11, 1975.
12. Основы взаимодействия солей редкоземельных элементов в воде. Под ред. А. В. Николаева. Новосибирск, 1977.
13. Браун Д. Галогениды лантаноидов и актиноидов. М., 1972.
14. Лантаноиды и актиноиды. Под ред. К. У. Бэгналла. М., 1977.

Основные параметры лантаноидов

## Глава I. ЛАНТАНОИДЫ В МЕТАЛЛИЧЕСКОМ СОСТОЯНИИ

«Элементы редких земель не только встречаются в природе совместно друг с другом, но они чрезвычайно сходны между собой и в химическом отношении» — писал в 1905 году Богуслав Браунер, автор фрагмента «Элементы редких земель» в книге Д. И. Менделеева «Основы химии» [1]. Это утверждение, верное в начале века из-за слабой изученности редких земель, лантаноидов, встречается иногда и в современной литературе, хотя сегодня вряд ли разумно подчеркивать «чрезвычайное сходство» химических свойств лантаноидов.

Свойства сложных веществ определяются свойствами входящих в них элементов, поэтому целесообразно рассмотреть свойства лантаноидов как простых веществ.

В табл. 1.1 приведены электронные конфигурации и основные термы атомов, валентность в металлическом состоянии, радиусы атомов, атомные объемы, плотность и сжимаемость лантаноидов [2—5].

Вонсовский [2] делит все электроны, имеющиеся в атомах лантаноидов, на четыре группы: 1. Внутренняя замкнутая оболочка ксенона (от  $1s^2$  до  $4d^{10}$ ); 2. Нескомпенсированная «магнитная»  $4f$ -оболочка; 3. Экранирующая  $5s^2 5p^6$ -оболочка; 4. Электроны проводимости ( $5d^1 6s^2$ ). Валентность металлов определяется числом электронов проводимости, поэтому лантан, гадолиний и лютеций трехвалентны, а остальные лантаноиды могут быть трехвалентными в соответствии с их электронным строением лишь за счет  $f-d$ -переходов, вероятность которых и определяет их валентность.

Как видно из рис. 1.1, радиусы атомов лантана, гадолиния и лютеция изменяются линейно, радиусы атомов двухвалентных — европия и иттербия — лежат значительно выше, а радиусы остальных лантаноидов, находящихся в трехвалентном состоянии, ниже этой линейной зависимости. Радиус атома церия (валентность выше трех) значительно отклоняется от нее.

Для атомных объемов характерны такие же закономерности, которые объясняются экстростабилизацией в кристаллическом

Ln	Электронная конфигурация атома	Основной терм атома	Валентность металла	Радиус атома (кч-12)	Атомный объем, см <sup>3</sup> /моль	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Сжимаемость, см <sup>2</sup> /кг × 10 <sup>6</sup>
La	5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	<sup>2</sup> D <sub>3/2</sub>	3	1,877	22,53	6,166	40,37
Ce	4f <sup>1</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	<sup>3</sup> H <sub>4</sub>	(α)3,6	1,715	20,69	6,771	40,97(γ)
	4f <sup>2</sup> 6s <sup>2</sup>	—	(γ)3,1	1,825	—	—	—
Pr	4f <sup>3</sup> 6s <sup>2</sup>	<sup>4</sup> I <sub>9/2</sub>	3	1,828	20,81	6,772	32,08
Nd	4f <sup>4</sup> 6s <sup>2</sup>	<sup>5</sup> I <sub>4</sub>	3	1,821	20,60	7,003	30,02
Pm	4f <sup>5</sup> 6s <sup>2</sup>	<sup>6</sup> H <sub>5/2</sub>	3	1,810	20,36	7,22	28
Sm	4f <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup>	<sup>7</sup> F <sub>4</sub>	2,9	1,802	19,95	7,537	33,36
Eu	4f <sup>7</sup> 6s <sup>2</sup>	<sup>8</sup> S <sub>7/2</sub>	2,1	2,042	28,93	5,253	66,63
			3	1,779	—	—	—
Gd	4f <sup>7</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	<sup>9</sup> D <sub>2</sub>	3	1,802	19,91	7,898	25,59
Tb	4f <sup>9</sup> 6s <sup>2</sup>	<sup>8</sup> H <sub>17/2</sub>	3	1,782	19,30	8,234	24,6
Dy	4f <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup>	<sup>9</sup> I <sub>8</sub>	3	1,773	19,03	8,540	25,52
Ho	4f <sup>11</sup> 6s <sup>2</sup>	<sup>4</sup> I <sub>15/2</sub>	3	1,766	18,78	8,781	24,72
Er	4f <sup>12</sup> 6s <sup>2</sup>	<sup>3</sup> H <sub>6</sub>	3	1,757	18,49	9,045	23,88
Tm	4f <sup>13</sup> 6s <sup>2</sup>	<sup>2</sup> F <sub>7/2</sub>	3	1,746	18,14	9,314	24,71
Yb	4f <sup>14</sup> 6s <sup>2</sup>	<sup>1</sup> S <sub>0</sub>	2	1,940	24,82	6,972	73,93
			3	1,740	—	—	—
Lu	4f <sup>14</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	<sup>2</sup> D <sub>3/2</sub>	3	1,734	17,79	9,835	23,85

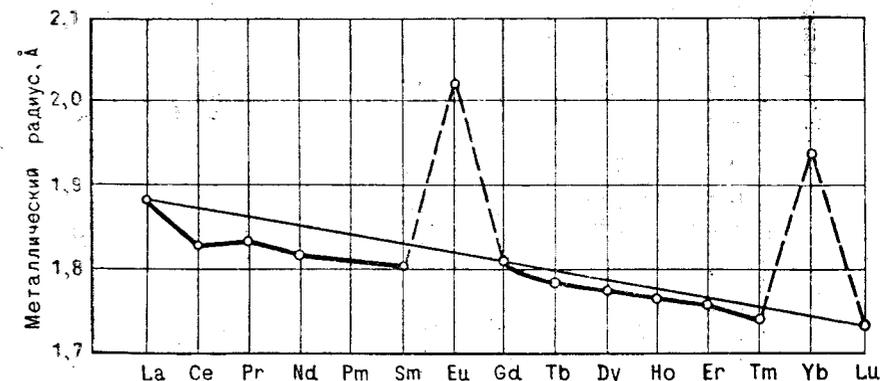


Рис. 1.1. Зависимость металлических радиусов лантаноидов от порядкового номера элемента

поле. Атомные объемы являются надежным критерием для определения валентности лантаноидов в их сплавах и соединениях [4].

Таблица 1.2

## Кристаллические структуры лантаноидов

Ln	Структура и параметр решеток при комнатной температуре			Изменение структуры с температурой			Изменение структуры при высоких давлениях		
	Тип структуры	Пространственная группа	a, Å	Температура перехода, °C	Тип структуры	a, Å	Давление фазового перехода, кбар	Тип структуры	
La	д. г. л. у.	Pb <sub>3</sub> /mmc	3,772	12,144	310	г. ц. к.	5,303	30	г. ц. к.
»	—	—	—	—	861	о. ц. к.	4,26	—	—
Ce	г. ц. к. (γ)	Fm3m	5,1606	—	726	о. ц. к. (δ)	4,12	3	г. ц. к.
»	—	—	—	—	-157	о. ц. к. (α)	4,85	—	—
»	—	—	—	—	-23	г. п. у. (β)	3,673	11,802	—
Pr	д. г. л. у.	Pb <sub>3</sub> /mmc	3,672	11,833	795	о. ц. к.	4,13	40	г. ц. к.
Nd	д. г. л. у.	»	3,695	11,799	865	о. ц. к.	4,13	50	г. ц. к.
Pm	д. г. л. у.	»	3,65	11,65	890	о. ц. к.	—	—	—
Sm	р.	—	8,996	—	562	г. п. у.	—	—	—
»	—	—	—	—	924	о. ц. к.	4,07	40	д. г. л. у.
Eu	р. ц. к.	Fm3m	4,560	—	—	—	—	—	—

Продолжение табл. 1.2

Ln	Структура и параметр решеток при комнатной температуре			Изменение структуры с температурой			Изменение структуры при высоких давлениях		
	Тип структуры	Пространственная группа	a, Å	Температура перехода, °C	Тип структуры	a, Å	Давление фазового перехода, кбар	Тип структуры	
Gd	г. л. у.	Pb <sub>3</sub> /mmc	3,634	5,781	1260	о. ц. к.	4,05	23	р.
»	—	—	—	—	40	д. г. л. у.	—	—	—
Tb	г. л. у.	»	3,604	5,698	1287	о. ц. к.	4,02	60	р.
Dy	г. л. у.	Pb <sub>3</sub> /mmc	3,593	5,655	1384	о. ц. к.	3,98	75	р.
Ho	г. л. у.	»	3,578	5,626	1428	о. ц. к.	3,96	80	р.
Er	г. л. у.	»	3,560	5,595	—	—	—	90	р.
Tm	г. л. у.	»	3,537	5,558	—	—	—	116	р.
Yb	г. ц. к.	Fm3m	5,483	—	792	о. ц. к.	4,44	40	о. ц. к.
Lu	г. л. у.	Pb <sub>3</sub> /mmc	3,505	5,553	—	—	—	231	р.

Примечание: д. г. л. у. — двойная гексагональная плотная упаковка; г. ц. к. — гранецентрированная кубическая; о. ц. к. — объемцентрированная кубическая; р. — ромбоэдрическая.

Плотность и сжимаемость лантаноидов изменяются в общем симбатно радиусам атомов.

Все свойства, приведенные в табл. 1.1, связаны с кристаллическими структурами лантаноидов, представленными в табл. 1.2 [3,6—11]. Полные фазовые Р-Т диаграммы лантаноидов и их подробный анализ можно найти, например, в [6, 7].

Для большинства лантаноидов при комнатной температуре характерна двойная гексагональная с плотной упаковкой или гексагональная с плотной упаковкой структура. Исключение составляют элементы с валентностью не равной трем. При повышении температуры для всех элементов, кроме лантана, наблюдается превращение структуры, устойчивой при комнатной температуре, в объемноцентрированную кубическую структуру. Температура фазового перехода от церия к гольмию возрастает, а затем у иттербия падает. Температурные фазовые переходы у эрбия, тулия и лютеция неизвестны.

При повышении давления в цериевой подгруппе характерны превращения в г. п. у-структуру, в иттриевой подгруппе — в ромбоэдрическую (Р) структуру. Давление фазового перехода в цериевой подгруппе для всех элементов, кроме самого церия, составляет 30—50 кбар и максимально для неодима, а в иттриевой подгруппе возрастает от гадолиния к лютецию с нарушением монотонности лишь на иттербии. Обсуждение устойчивости и взаимопревращений различных кристаллических структур лантаноидов может быть проведено с позиций теории псевдопотенциалов [6] или конфигурационной модели вещества [12].

Температурный и барический полиморфизм лантаноидов следует учитывать при проведении термодинамических исследований с применением металлов, так как известны фазовые превращения в церии и самарии при механической обработке [13, 14], при комнатной температуре обнаружены аномалии в структуре многих металлов, если они находятся в виде тонких пленок или мелкодисперсных порошков [7, 15].

Кроме того, при изменении температуры и давления у лантаноидов могут происходить полиморфные и изоморфные превращения, связанные с электронными переходами, в результате которых изменяется число электронов в зоне проводимости, происходят перераспределение электронов, изменения поверхности Ферми. Так, в газообразном состоянии многие лантаноиды двухвалентны, тогда как в конденсированном состоянии они трехвалентны. Изменения валентных состояний характерны для церия, европия, самария и иттербия [6, 7, 9, 10, 16, 17, 18]. Они

происходят под влиянием изменения давления, а также при изменении их дисперсности.

В табл. 1.3 [3, 6, 18] приведены термические свойства лантаноидов. Их изменения объясняются изменениями строения электронных орбиталей атомов и кристаллической структурой металлов. Так, например, зависимость температуры плавления

Таблица 1.3

Термические свойства лантаноидов

Lp	Температура, °С		Энтальпия, (ΔH <sub>i</sub> ) ккал/моль			Атомная теплоемкость, кал/кмоль
	плавления	кипения	плавления	испарения	сублимации при 25° С	
La	920±5	3454	1,48±0,05	98,6±3,0	103,0±0,5	6,48±0,10
Ce	798±3	3257	1,25±0,05	97,7±3,0	111,60	6,44±0,06
Pr	931±4	3212	1,65±0,05	70,9±3,0	89,09	6,56±0,10
Nd	1018	3127	1,71±0,05	65,0±2,5	77,3±1,0	6,55±0,10
Pm	1168±10	2460	2,1 ±0,2	—	64	6,6 ±0,5
Sm	1072±5	1778	2,06±0,10	39,8±1,5	47,3±0,7	7,06±0,02
Eu	822±5	1597	2,2 ±0,10	35,1±1,0	42,5±0,6	6,61±0,02
Gd	1311±1	3233	2,4 ±0,1	86,2±2,0	95,75±0,2	8,86±0,10
Tb	1360±4	3041	2,58±0,10	79,1±2,0	93,96	6,91±0,02
Dy	1409	2335	2,6 ±0,2	54,9±2,0	71,2±0,2	6,73±0,02
Ho	1470	2720	2,91±0,15	57,4±0,2	71,7±2,9	6,49±0,02
Er	1522	2510	4,76±0,10	62,3±1,5	74,5±7,6	6,72±0,02
Tm	1545±15	1127	4,03±0,05	45,6±1,5	58,3±0,8	6,46±0,02
Yb	824±5	1193	1,83±0,05	31,1±0,8	38,2±1,9	6,39±0,05
Lu	1636±5	3315	4,5 ±0,2	85,1±2,5	102,16	6,34±0,02

от порядкового номера объясняют изменением «внутренней ковалентной связи или d-связи» [19]. У европия (4f<sup>7</sup>) и иттербия (4f<sup>14</sup>) вероятность f—d-переходов очень мала и образование d-связи маловероятно. В рядах церий (4f<sup>2</sup>)—самарий (4f<sup>6</sup>) и диспрозий (4f<sup>10</sup>)—тулий (4f<sup>13</sup>) вероятность f—d-переходов возрастает, а следовательно, возрастают вероятность образования d-связи и температуры плавления. С увеличением числа f-электронов возрастает также вероятность f—s-переходов, что приводит к усилению кулоновского взаимодействия между ядром и мгновенной конфигурацией f-электронов, то есть к усилению химической связи, приводящему к увеличению температуры плавления.

Зависимости температуры кипения, а также энтальпии плав-

ления и кипения лантаноидов от порядкового номера объясняются аналогично.

С точки зрения последующего анализа термодинамических характеристик ионов и соединений лантаноидов заслуживает особого внимания анализ изменения энтальпии сублимации лантаноидов от порядкового номера. В табл. 1.3 энтальпии сублимации приведены по [3]. Данные других источников [20—22] существенно не отличаются. Прежде всего следует отметить, что энтальпии сублимации лантана и лютеция практически равны, а энтальпия сублимации гадолиния меньше примерно на 8 ккал. Максимальна энтальпия сублимации церия. Она превышает эту величину для лантана на 8,6 ккал. Энтальпии сублимации остальных лантаноидов ниже таковых для лантана и лютеция. Минимальны энтальпии сублимации европия и иттербия. Качественно такая зависимость энтальпий сублимации от порядкового номера может быть объяснена двухвалентностью металлических европия и иттербия и валентностью, превышающей три для церия. Однако с этих позиций очень низки энтальпии сублимации самария и тулия, хотя доля двухвалентного состояния их в металлах по крайней мере не велика [5, 16, 19].

Зависимость энтальпий сублимации от порядкового номера можно объяснить изменением вероятности f-d-переходов с увеличением числа 4f-электронов и соответствующим изменением участия d-электронов в образовании химической связи [12]. Если считать, что энергия связи за счет 6s-электронов в цериевой подгруппе равна энтальпии сублимации европия, а в иттриевой — иттербия, можно рассчитать долю участия d-электронов в образовании связи для остальных лантаноидов. В предположении, что для лантана она равна 1, получаются результаты, приведенные ниже.

Количественный расчет энтальпий сублимации лантаноидов на основе простых соотношений, пригодных для щелочных или щелочноземельных металлов [23], не приводит к удовлетворительным результатам. По-видимому, было бы перспективным применение  $X_\alpha$ -метода, но пока он использован лишь для элементов не тяжелее ванадия [24].

В работе [25] приведена модель для расчета энтальпий испарения лантаноидов. Исходя из сжатия атомных оболочек, с учетом изменения заселенности 5d- и 4f-орбиталей, найденной из спектроскопических данных, авторы [25] с использованием небольшого числа параметров рассчитали энтальпии испарения с точностью  $\pm 3$  ккал/моль.

В газовой фазе лантаноиды могут димеризоваться, что показано масспектрометрически для церия и иттербия [26—28].

Энергия диссоциации  $Ce_2$  найдена равной  $65 \pm 5$  [26] и  $59 \pm 4$  [27] ккал/моль,  $Yb_2$  —  $4 \pm 4$  ккал/моль [28]. Для реакции  $Yb_2 \rightleftharpoons 2Yb$  константа равновесия ( $K_p$ ) при 954 К равна  $1,13 \cdot 10^2$  атм [28].

Доля участия 4f-электронов в образовании химических связей в лантаноидах 12 равна соответственно для La — 1,0; Ce — 1,15; Pr — 0,77; Nd — 0,59; Pm — 0,36; Sm — 0,12; Eu — 0; Cd — 0,98; Tb — 0,95; Dy — 0,58; Ho — 0,56; Er — 0,49; Tm — 0,38; Yb — 0; Lu — 1,08.

Зависимости давления пара лантаноидов приведены в обзоре [29], для эрбия и диспрозия — в [30], церия — [31].

При изучении магнитных свойств лантаноидов многократно обсуждалось поведение спиновых систем в упорядоченном и неупорядоченном состоянии. Данные, полученные из измерений сверхтонких полей и для магнитной восприимчивости при высокой температуре, показывают, что 4f-электроны редкоземельных металлов сильно связаны и образуют узкую энергетическую полосу, располагающуюся ниже полосы проводимости и не смешивающуюся с ней.

Хотя расстояния между ближайшими соседними ионами в решетках редкоземельных металлов (р. з. м.) существенно не отличаются от расстояний между ионами в решетках солей, магнитная связь между ионами в металлах на два порядка больше по величине и магнитный порядок возможен вплоть до 300 К. Указанная связь осуществляется за счет обменного взаимодействия между 4f-орбиталями путем поляризации ионов проводимости. Взаимодействие носит осцилляционный и дальнедействующий характер и приводит к разнообразным периодическим спиновым структурам. Кулоновское взаимодействие влияет на ориентировку анизотропных зарядовых облаков 4f-электронов и, следовательно, их магнитных моментов в некотором преимущественном направлении относительно кристаллических осей. Вместе с весьма слабым взаимодействием между квадрупольными моментами 4f-электронов это обуславливает магнитокристаллическую анизотропию, которая важна при определении точных форм наблюдаемых спиновых структур в упорядоченном состоянии [6]. Другие взаимодействия: прямой обмен или парное взаимодействие между моментами, а также анизотропная часть эффекта поляризации электронов проводимости — обычно считаются малыми.

Если считать взаимодействия между ионами пренебрежимо малыми, парамагнитная восприимчивость ( $\chi$ ) р. з. м. оказывается такой же, как и у свободных ионов. Для р. з. м. за исключением самария и европия, для которых необходимо включать

член Ван Флека  $N_\alpha$  (не зависящая от температуры восприимчивость [32]), применима формула Хунда

$$\chi = \frac{Ng_j^2 \mu_B^2 J(J+1)}{3kT} \quad (1.1)$$

Здесь  $g_j$  — фактор расщепления Ланде,  $\mu_B$  — магнетон Бора, остальные символы имеют свой обычный смысл.

Если магнитными взаимодействиями между ионами пренебречь нельзя, поведение восприимчивости при высоких температурах в парамагнитной области описывается законом Кюри—Вейсса

$$\chi = \frac{C}{T - \Theta} \quad (1.2)$$

здесь  $\Theta$  — парамагнитная точка Кюри. Для р. з. м. магнитная анизотропия высока, поэтому  $\Theta$  поликристаллических образцов хорошо определяется формулой:

$$\Theta = \frac{\Theta_c}{3} + \frac{2\Theta_b}{3}, \quad (1.3)$$

где  $\Theta_c$  и  $\Theta_b$  — температуры упорядочивания соответственно в направлении, параллельном и перпендикулярном гексагональной оси.

Большинство экспериментальных работ по изучению магнитных свойств р. з. м. выполнено при температурах ниже 300 К. Имеются также сообщения [33] о температурной зависимости восприимчивости для всех р. з. м., кроме трех (La, Yb, Lu), в температурном интервале 300—1500 К. Установлено, что, за исключением европия, парамагнитное поведение всех элементов можно понять в рамках теории Ван Флека в предположении водородоподобной структуры уровней энергии, определяемой эффективным ядерным зарядом  $Z^*$  (см. главу 2).

Как видно из рис. 1.2, наблюдается хорошее согласие при сравнении эффективных магнитных моментов, предсказанных Ван Флеком, с теоретическими (по Хунду) и экспериментальными значениями. Исключения (в случае самария и европия) можно понять в рамках теории Ван Флека, рассматривая малое энергетическое расстояние между основным и первым возбужденным состояниями. Заселенность более высокого уровня при тепловом равновесии является причиной примешивания более высокого значения  $j$ , что приводит к увеличению  $\mu_{\text{эфф}}$ .

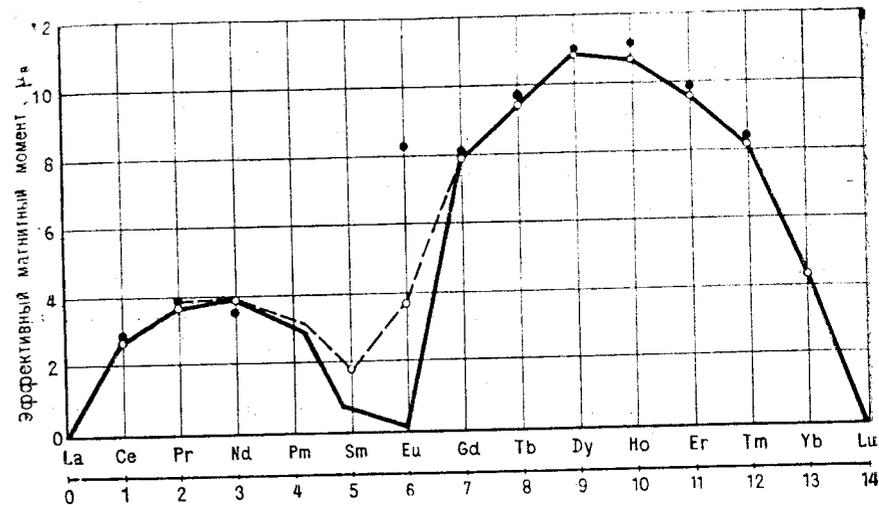


Рис. 1.2. Зависимость ионного магнитного момента от числа электронов на 4f-орбитали. Сплошная кривая — по Хунду; пунктирная — по Ван Флеку; светлые кружки — трехвалентный ион; черные кружки — металл

При низких температурах (<300 К) восприимчивость большинства р. з. м. (за исключением La, Pr, Yb, Lu) отклоняется от закона Кюри—Вейсса. Ниже некоторой характеристической температуры обнаруживается магнитная упорядоченность: эти температуры называются точками Нееля, отвечающими началу антиферромагнитного упорядочения. Наиболее изучены элементы от Gd до Yb. При охлаждении ниже комнатных температур элементы Gd, Tb, Dy, Ho, Er и Tm становятся ферромагнитными при некоторой температуре, характерной для каждого металла. Точка Кюри  $T_c$  представляет наивысшую температуру, при которой наблюдается ферромагнетизм при нулевом приложенном поле.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Менделеев Д. И. Основы химии. Спб., 1906, с. 646.
2. Вонсовский С. В. Магнетизм. М., 1971.
3. Spedding F. N. et al. Collog. int CNRS, 180/1,25(1970).
4. Пирсон У. Кристаллохимия и физика металлов и сплавов. ч. 1. М., 1977.
5. Teatum E., Gscheidner K., Waber J. La—2345, U.S. Dep. Commer. Washington, 1960.
6. Тейлор К., Дарби М. Физика редкоземельных соединений. М., 1974.
7. Финкель В. А. Структура редкоземельных металлов. М., 1978.

8. Pallmer P. C., Chicalla T. D. — J. Less — Common Metals, 24, 3, 233 (1971).
9. Johansson B., Rosengrem A. — Phys. Rev. B: Solid State, 14, 2, 361 (1971).
10. Manheimer M. A., Parks R. D. Valance Instab. And Relat. Narow — Band — Phenom. New York — London, 1977, 447.
11. Половов В. М. — ЖЭТФ, 65, 4, 1557 (1973).
12. Самсонов Г. В., Прядко И. Ф., Прядко Л. Ф. Конфигурационная модель вещества. Киев, 1971.
13. Dillamore I. I., Harris I. R., Smollman R. E. — Acta Metallurgica, 12, 4, 155 (1964).
14. Harris I. R., Raynor G. V. — J. Less — Common Metals, 11, 4, 286 (1966).
15. Суховой К. С. и др. Термодинамические свойства мелкодисперсного гадолиния в интервале температур 7,7 — 322К, деп. ВИНТИ, № 3326—74 Деп.
16. Михеев Н. Б. и др. — Радиохимия, 19, 1, 85 (1977).
17. Половов В. М., Майстренко Л. Г. — ЖЭТФ, 68, 4, 1418 (1975).
18. Wheelwright E. J. — J. Phys. Chem., 73, 9, 2867 (1969).
19. Файнер И. С. Тр. научн. конференции аспирантов института проблем материаловедения АН УССР, ч. 1, Киев, 1967.
20. Термические константы веществ, вып. 8 М., 1978.
21. U. S. Dep. Commer. Nat. Bur. Stand. Techn. Note, 270—7 (1973).
22. Nugent L. J., Burnett J. L. — J. Chem. Thermodyn., 5, 5, 665 (1973).
23. Яцимирский К. Б., Яцимирский В. К. Химическая связь. Киев, 1975.
24. Слэтер Д. Методы самосогласованного поля для молекул и твердых тел. М., 1978.
25. Mulokozi A. M. — J. Less — Common Metals, 60, 2, 243 (1978).
26. Balducci G., Demaria G., Guido M. — J. Chem. Phys., 50, 12, 542 (1969).
27. Gingerich K. A., Finkbeiner H. C. — Chem. Phys., 54, 6, 2621 (1971).
28. Guido M., Balducci G. — J. Chem. Phys., 57, 12, 5611 (1972).
29. Михайлов В. В. — В кн. Итоги науки и техники. Химическая термодинамика и равновесия, т. 2. М., 1972.
30. Platt P. R., Saxer R. K. — J. Chem. and Eng. Data, 16, 2, 167 (1971).
31. Ackermann R. J. e. a. — J. Chem. Thermodyn., 1, 6, 527 (1969).
32. Van Vleck J. H. Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities, O.U.R., 1932.
33. Araj S., Colvin R. V. Rare Earth Research, ed E. V. Kleber. New York, 1961.

## Глава 2. СТРОЕНИЕ АТОМОВ И ВАЛЕНТНЫЕ СОСТОЯНИЯ ЛАНТАНОИДОВ

**4f-орбиталь.** В основе электронной структуры атомов лантаноидов лежит электронная структура ксенона, сверх которой, начиная с церия, происходит заполнение глубоколежащей 4f-орбитали, а также имеются два или три валентных электрона ( $6s^2$  или  $5d^1 6s^2$ ). Электронные структуры атомов всех лантаноидов приведены в табл. 1.1.

Уравнение Шредингера для многоэлектронных систем в настоящее время не решается, поэтому для описания 4f-орбиталей пользуются различными приближениями, применяемыми и для описания других орбиталей [1—3].

В приближении «одноэлектронного атома» волновая функция ( $\Psi$ ) может быть представлена как произведение радиальной ( $R$ ) и угловой ( $Y$ ) составляющих

$$\Psi = RY. \quad (2.1)$$

Для 4f-орбиталей

$$R = \frac{2}{3\sqrt{35}} \cdot \left(\frac{Z}{4a_0}\right)^{3/2} \cdot e^{-\frac{Zr}{4a_0}} \left[\left(\frac{Zr}{4a_0}\right)^3\right], \quad (2.2)$$

где  $a_0$  — «боровский радиус» ( $0.5284 \text{ \AA}$ ),  $r$  — расстояние точки от ядра,  $Z$  — заряд ядра.

Угловые составляющие для всех возможных значений магнитного квантового числа  $m$  4f-орбиталей приведены в табл. 2.1. Для семи 4f-орбиталей применяются два набора угловых составляющих: кубический, используемый для описания поведения атома (иона) в кубическом поле лигандов, и низкосимметричный, который применяется для описания систем с более низкой симметрией окружения. Часть функций одного набора легко получается из функций другого набора путем линейных комбинаций. Пространственное изображение 4f-орбиталей показано на рис. 2.1, а радиальное распределение электронной плотности

Угловые составляющие 4 f-орбиталей

m	Символ орбитали	Y
<b>Кубический набор</b>		
0	$fz^3$	$1/4\sqrt{7/\pi}(5\cos^3\theta - 3\cos\theta)$
1	$fx^3$	$1/4\sqrt{7/\pi}(5\sin^2\theta\cos^2\varphi - 3)\sin\theta\cos\varphi$
-1	$fy^3$	$1/4\sqrt{7/\pi}(5\sin^2\theta\sin^2\varphi - 3)\sin\theta\sin\varphi$
2	$fz(x^2-y^2)$	$1/4\sqrt{105/\pi}\sin^2\theta\cos\theta\cos 2\varphi$
-2	$fxyz$	$1/4\sqrt{105/\pi}\sin^2\theta\cos\theta\cos 2\varphi$
3	$fx(z^2-y^2)$	$1/4\sqrt{105/\pi}(\cos^2\theta - \sin^2\theta\sin^2\varphi)\sin\theta\cos\varphi$
-3	$fy(z^2-x^2)$	$1/4\sqrt{105/\pi}(\cos^2\theta - \sin^2\theta\cos^2\varphi)\sin\theta\sin\varphi$
<b>Низкосимметричный набор</b>		
0	$fz^3$	$1/4\sqrt{7/\pi}(5\cos^3\theta - 3\cos\theta)$
1	$fxz^2$	$1/8\sqrt{42/\pi}(5\cos^2\theta - 1)\sin\theta\cos\varphi$
-1	$fyz^2$	$1/8\sqrt{42/\pi}(5\cos^2\theta - 1)\sin\theta\sin\varphi$
2	$fz(x^2-y^2)$	$1/4\sqrt{105/\pi}\sin^2\theta\cos\theta\sin 2\varphi$
-2	$fxyz$	$1/4\sqrt{105/\pi}\sin^2\theta\cos\theta\sin 2\varphi$
3	$fx(x^2-3y^2)$	$1/8\sqrt{70/\pi}\sin^3\theta\cos 3\varphi$
-3	$fy(3x^2-y^2)$	$1/8\sqrt{70/\pi}\sin^3\theta\sin 3\varphi$

для 4f-электронов, в сравнении с таковым для 5s-, 5p- и 6s-электронов в ионе Gd<sup>3+</sup> — на рис. 2.2 [3].

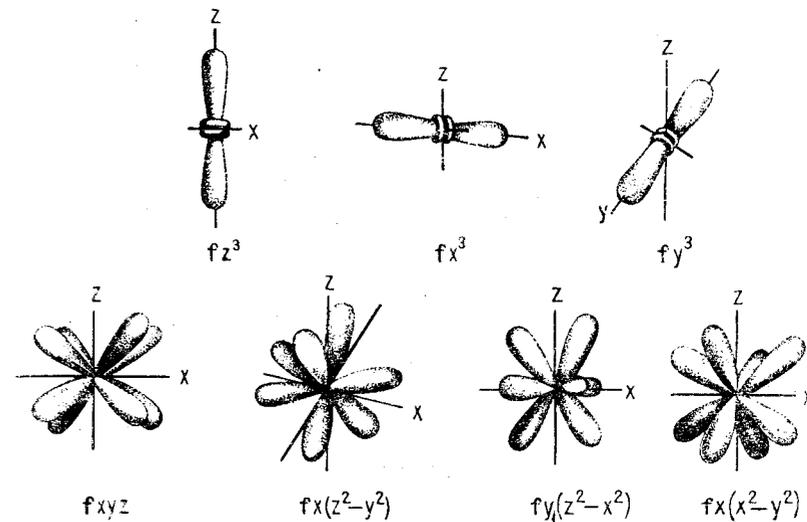
Как видно из рис. 2.2, 4f-орбитали экранированы в ионах типа Ln<sup>3+</sup> 5s- и 5p-электронами, а в атомах также и 6s-электронами, что и обуславливает многие свойства лантаноидов, описываемые ниже. В уравнении (2.2) не учитывается взаимное влияние электронов атома. Для устранения этого недостатка в описании радиальной составляющей Ψ-функции 4f-орбиталей можно воспользоваться вместо заряда ядра z так называемым эффективным зарядом z\*, который может быть вычислен по одному из следующих методов.

По методу Слетера [4] радиальная составляющая задается в виде

$$R = c r^{(n^*-1)} e^{-\frac{(Z-\sigma)r}{n^*a_0}}, \quad (2.3)$$

где n\* — эффективное главное квантовое число, σ — константа экранирования.

КУБИЧЕСКИЙ НАБОР



НИЗКОСИММЕТРИЧНЫЙ НАБОР

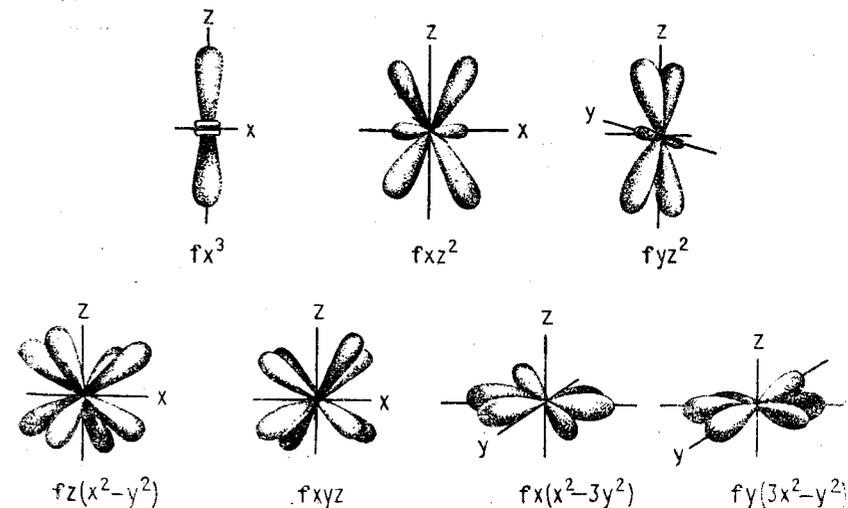


Рис. 2.1. Схематическое изображение 4f-орбиталей

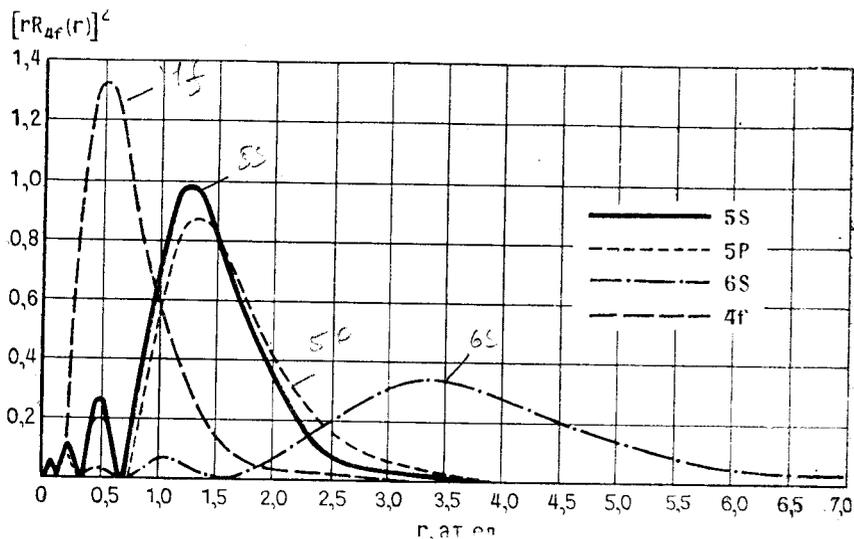


Рис. 2.2. Радиальное распределение электронной плотности для 4f-, 5s-, 5p- и 6s-электронов иона Gd<sup>3+</sup>

В табл. 2.2 приведены константы экранирования и эффективные заряды для 4f-, 5d- и 6s-электронов некоторых лантаноидов, откуда видно, что 4f-электроны связаны значительно прочнее 6s- и 5d-электронов, последние же примерно одинаково по всему ряду лантаноидов.

Таблица 2.2

Эффективные заряды ( $z, z^*$ ) и константы экранирования ( $\sigma$ ) по Слетеру для некоторых лантаноидов

Ln	Орбитали	Z	$\sigma$	$Z^*$
Ce	4f <sup>2</sup>	58	46,35	11,65
>	6s <sup>2</sup>	71	68,0	3,0
Nd	4f <sup>4</sup>	60	47,05	12,95
Eu	4f <sup>7</sup>	63	48,1	14,9
Cd	4f <sup>7</sup>	64	48,1	15,9
>	5s <sup>1</sup>	64	61,0	3,0
Ho	4f <sup>11</sup>	67	49,5	17,5
Yb	4f <sup>14</sup>	70	50,55	19,45
Lu	4f <sup>14</sup>	71	50,55	20,45
>	5s <sup>1</sup>	71	61,0	3,0
>	6s <sup>2</sup>	71	68,0	3,0

По методу Хартри—Фока радиальная составляющая задается в виде

$$R = \sum_{i=1}^4 c_i r^3 e^{-z_i r}, \quad (2.4)$$

где  $c_i$  и  $z_i$  — константы, вычисленные для всех атомов и ионов лантаноидов [3, 5].

Потенциалы ионизации атомов и ионов. Со строением атомов лантаноидов непосредственно связана их реакционная способность, находящая отражение прежде всего в потенциалах ионизации (табл. 2.3). Приведенная сводка потенциалов иони-

Таблица 2.3

Потенциалы ионизации (I) атомов и ионов лантаноидов

Ln	Z	I <sub>1</sub> , эВ	I <sub>2</sub> , эВ	I <sub>3</sub> , эВ	I <sub>4</sub> , эВ	$\sum_{n=1}^3 I_n$	
						эВ	ккал/моль
La	57	5,5770	11,060	19,1774	49,95	21,85	825,99
Ce	58	5,466	10,85	20,198	36,758	36,51	842,12
Pr	59	5,422	10,55	21,624	38,98	37,60	867,08
Nd	60	5,489	10,73	22,1	40,41	38,32	883,75
Pm	61	5,554	10,90	22,3	41,1	38,75	893,78
Sm	62	5,631	11,07	23,1	41,4	40,10	924,85
Eu	63	5,666	11,241	24,92	42,6	41,83	964,66
Gd	64	6,141	12,09	20,63	44,0	38,86	896,23
Tb	65	5,852	11,52	21,91	39,79	39,28	905,96
Dy	66	5,927	11,67	22,8	41,47	40,40	931,68
Ho	67	6,018	11,80	22,84	42,5	40,66	937,69
Er	68	6,101	11,93	22,74	42,65	40,77	940,30
Tm	69	6,18436	12,05	23,86	42,69	41,91	966,67
Yb	70	6,25394	12,194	25,03	43,74	43,47	1002,55
Lu	71	5,42589	13,9	20,9596	45,19	40,29	929,10

зации, заимствованная из (6), хорошо согласуется с другими оригинальными работами и обобщениями [2, 7—10]. Первый и второй потенциалы ионизации для всех лантаноидов связаны с потерей 6s-электронов и изменяются в пределах группы на 0,7 и 3,4 эВ соответственно, максимальны — у гадолиния и иттербия или у гадолиния и лютеция. Первый и второй потенциалы ионизации элементов цериевой подгруппы меньше, чем у элементов иттриевой подгруппы. Наиболее существенны из-

менения по ряду лантан—лютеций для третьего потенциала ионизации, который изменяется почти на 6 эВ, максимален для европия и иттербия, имеющих электронные конфигурации  $4f^76s^2$  и  $4f^{14}6s^2$ , минимален у гадолиния и лютеция, у которых третий теряемый электрон принадлежит к  $5d$ -орбитали. Также изменяется сумма первых трех потенциалов ионизации. Четвертый потенциал ионизации максимален у лантана, гадолиния и лютеция, минимален — у церия и тербия.

В рамках современных теорий строения атома затруднительно дать количественную интерпретацию возможности потери одного  $4f$ -электрона у всех элементов, кроме гадолиния и лютеция, и возможности потери второго  $4f$ -электрона у некоторых из них. Можно лишь говорить о сравнительной устойчивости наполовину и полностью заполненной  $4f$ -орбитали и изменении ее устойчивости по мере отклонения от этих состояний.

**Валентные состояния.** Как следует из рассмотрения величин потенциалов ионизации, для всех лантаноидов будет свойственным и наиболее устойчивым трехвалентное состояние. Оно часто именуется характеристическим. Наряду с этим для многих элементов возможны двух- и четырехвалентные состояния. Возможность их реализации и сравнительная устойчивость показаны в табл. 2.4 [11—29].

Таблица 2.4

La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
—	—	2***	2***	2***	2**	2	—	—	2***	2***	—	2****	2	—
3	3*	3*	3*	3*	3*	3*	3	3*	3*	3*	3	3*	3*	3
—	4	4**	4****	—	—	4*****	—	4**	4****	4****	—	—	—	—

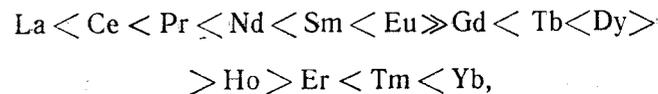
Примечания: \* характеристические (наиболее устойчивые) валентности; \*\* существуют в водных растворах в присутствии стабилизаторов; \*\*\* существуют в расплавах; \*\*\*\* существуют в твердых веществах; \*\*\*\*\* стабилизируется в матрице цеолита.

Из приведенных в табл. 2.4 необычных валентных состояний наиболее изучены и описаны двухвалентное у европия и иттербия и четырехвалентное у церия. Для остальных элементов реализация необычных валентностей в большинстве случаев связана с поиском способов их стабилизации [12]. Существование стабилизации необычного валентного состояния заключается в экранировании этого малоустойчивого иона какими-либо средствами от «агрессивных» воздействий различных реагентов, при-

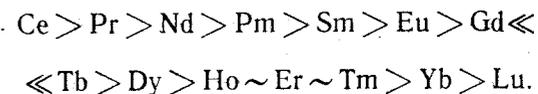
существующих в окружающей среде. Наиболее широко для этого используются следующие приемы: замена воды другими растворителями [13—14], синтез в расплавах [15—17], введение в среду сильных комплексообразователей [12], получение гетерополиосоединений с участием лантаноидов [18], «полное исключение» среды, например, получение дигалогенида из тригалогенида восстановлением стехиометрическим количеством металла в вакууме [19], другие способы стабилизации [20—21].

Для обнаружения необычных валентных состояний лантаноидов применяют следующие методы: химические (окислительно-восстановительное титрование, анализ на металл и анион, метод меченых атомов и т. п.) [22, 23]; измерение магнитной восприимчивости соединений [24]; спектроскопия в видимой и УФ-областях [25]; рентгеновская спектроскопия [26]; определение структурных параметров соединений [27]; электрохимические измерения [28]; исследование поведения в экстракционных и хроматографических процессах [29] и др.

На основе ряда работ, как показано в [11], устойчивость двухвалентного состояния качественно отражается следующим рядом:



а относительный ряд устойчивости четырехвалентного состояния



Количественной характеристикой устойчивости двух- и четырехвалентных лантаноидов в водных растворах являются их стандартные электродные потенциалы, которые приведены в табл. 2.5 [28].

В какой-то степени особняком стоят работы, посвященные четырехвалентному европию. Авторы [20, 21] вводили в кристалл цеолита  $\text{Eu} (2_+)$  в виде его гидроксида, а затем окисляли его кислородом или хлором до  $\text{Eu} (4_+)$ , который они идентифицировали на основе рентгенографического исследования структуры полученных «европиевых» форм цеолита. Отмечено также появление желто-оранжевой окраски после окисления европия. Сделано предположение о возможности окисления в подобных условиях и других лантаноидов. Однако в работе [30]

Стандартные электродные потенциалы Таблица 2.5

Ln	E° (II—III), эВ		E° (III—IV), эВ	
	измерено	расчет	измерено	расчет
La	—	+3,1±0,2	—	—
Ce	—	+3,2	—1,74	—1,8
Pr	—	+2,7	—3,2±0,2	—3,4
Nd	—	+2,6	—5,0±0,4	—4,6
Pm	—	+2,6	—	—4,9
Sm	+1,55	+1,6	—	—5,2
Eu	+0,35	+0,3	—	—6,4
Gd	—	+3,9	—	—7,9
Tb	—	+3,7	—3,1±0,2	—3,3
Dy	—	+2,6	—5,2±0,4	—5,0
Ho	—	+2,9	—	—6,2
Er	—	+3,1	—	—6,1
Tm	+2,3±0,2	+2,3	—	—6,1
Yb	+1,15	+1,1	—	—7,1
Lu	—	—	—	—8,5

высказаны сомнения в правильности интерпретации результатов экспериментов в работах [20, 21].

**Размер ионов.** Существует ряд систем радиусов ионов лантаноидов, которые основаны на различных постулированных размерах аниона O<sup>2-</sup> или другого, взятого за стандарт иона. Наиболее известны радиусы ионов лантаноидов по Гольдшмидту [31] и по Темплетону и Добену [32], которые и приведены в табл. 2.6 наряду с предлагаемыми Бокием [33], Нарай-Сабо [34] и Урусовым [35]. По Урусову [35] даны также радиусы ионов лантаноидов при различных координационных числах, в то время как в других работах [32—37] радиусы обычно даются для координационного числа 6.

Хотя абсолютные значения радиуса одного и того же иона по данным разных авторов несколько отличаются, величина лантаноидного сжатия ( $r_{La^{3+}} - r_{Lu^{3+}}$ ) колеблется в пределах всего лишь ±0,03 Å (табл. 2.6).

Радиусы ионов Ln<sup>2+</sup> (Å) для всех лантаноидов при координационном числе 6 для случая ионной связи рассчитаны Финногеновым [38]: La—1,14; Ce—1,09; Pr—1,08; Nd—1,05; Pm—1,04; Sm—1,20; Eu—1,19; Gd—0,99; Tb—0,89; Dy—0,96; Ho—0,95; Er—0,93; Tm—0,92; Yb—1,07; Lu—0,90.

По данным [19], радиусы ионов Ln<sup>2+</sup> (Å) при кч 6 равны со-

Таблица 2.6

Ион	Ионные радиусы (Å)									
	По [31]			По [32]		По				
	Координационное число					[33]	[34]	[35]	[36]	[37]
6	7	8	8	9						
La <sup>3+</sup>	1,19	1,24	1,32	1,145	1,186	1,22	1,06	—	1,04	1,09
Ce <sup>3+</sup>	1,15	—	1,28	1,128	1,166	1,18	1,034	—	1,02	1,17
Ce <sup>4+</sup>	0,94	—	1,11	—	—	1,02	—	0,92	0,88	0,99
Pr <sup>3+</sup>	1,14	—	1,28	1,111	1,149	1,16	1,013	—	1,00	1,16
Pr <sup>4+</sup>	0,92	—	1,10	—	—	1,00	—	0,90	—	0,97
Nd <sup>3+</sup>	1,12	—	1,26	1,094	1,133	1,15	0,995	—	0,99	1,15
Pm <sup>3+</sup>	1,11	—	—	1,078	1,119	—	0,979	—	0,98	—
Sm <sup>2+</sup>	—	—	—	—	—	—	—	1,11	—	—
Sm <sup>3+</sup>	1,10	—	1,23	1,064	1,107	1,13	0,964	—	0,97	0,97
Eu <sup>2+</sup>	1,31	—	1,39	—	—	1,24	—	1,09	—	1,18
Eu <sup>3+</sup>	1,09	1,17	1,21	1,051	1,095	1,13	0,950	—	0,97	0,97
Gd <sup>3+</sup>	1,08	1,18	1,20	1,038	1,082	1,11	0,938	—	0,94	0,95
Tb <sup>3+</sup>	1,06	1,16	1,18	1,025	1,070	1,09	0,923	—	0,89	0,94
Tb <sup>4+</sup>	0,90	—	1,02	—	—	—	—	0,84	—	0,81
Dy <sup>3+</sup>	1,05	—	—	1,012	1,058	1,07	0,908	—	0,88	0,92
Ho <sup>3+</sup>	1,04	—	1,16	1,000	1,047	1,05	0,894	—	0,86	0,91
Er <sup>3+</sup>	1,03	—	1,14	0,989	1,037	1,04	0,881	—	0,85	0,90
Tm <sup>3+</sup>	1,02	—	1,13	0,979	1,027	1,04	0,869	—	0,85	0,90
Yb <sup>2+</sup>	—	—	—	—	—	1,06	—	0,93	—	—
Yb <sup>3+</sup>	1,01	—	1,12	0,970	1,017	1,00	0,858	—	0,81	0,87
Lu <sup>3+</sup>	1,00	—	1,11	0,962	1,007	0,99	0,848	—	0,80	0,87

ответственно: Nd—1,22; Sm—1,18; Eu—1,17; Dy—1,09; Tm—1,04; Yb—1,03.

**Термодинамика ионов лантаноидов в водных растворах.** В табл. 2.7, 2.8 и 2.9 приведены термодинамические функции ионов лантаноидов в водном растворе, а также гидратации газообразных ионов лантаноидов [8, 9, 19, 34—41].

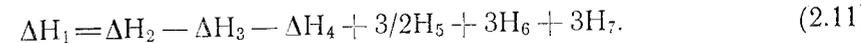
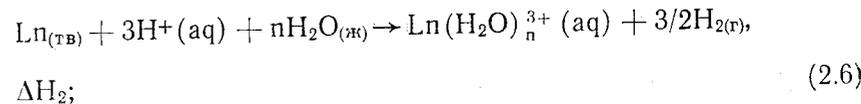
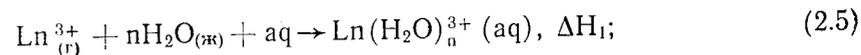
Термодинамические свойства ионов трехвалентных лантаноидов

Ион	$-\Delta C_{f,298}^0$ , ккал/моль		$-\Delta H_{f,298}^0$ , ккал/моль		$-\Delta S_{f,298}^0$ , ккал/моль·К	
	[8]	[9]	[8]	[9]	[16]	[9]
$\text{Ln}^{3+}(\text{aq})$	163,21±0,5	163,4	169,0±0,14	169,0	168,8	52,6±1,6
$\text{Ce}^{3+}(\text{aq})$	161,42±0,71	160,67	167,50±0,13	166,4	166,1	50,1±2,1
$\text{Pr}^{3+}(\text{aq})$	162,07±0,69	162,3	168,5±0,25	168,4	167,7	50,7±2,1
$\text{Nd}^{3+}(\text{aq})$	160,16±0,45	160,5	166,2±0,3	166,4	166,4	49,9±1,1
$\text{Pm}^{3+}(\text{aq})$	159,0±1,4	—	165,5±1,0	—	(166)	51,2±3,0
$\text{Sm}^{3+}(\text{aq})$	158,17±0,81	159,3	164,8±0,6	165,3	164,1	52,4±1,8
$\text{Eu}^{3+}(\text{aq})$	168,1±1,1	137,2	145,5±1,0	144,6	144,6	53,0±1,5
$\text{Gd}^{3+}(\text{aq})$	157,6±0,37	158,0	163,45±0,3	164,0	163,0	50,17±0,68
$\text{Tb}^{3+}(\text{aq})$	158,7±0,39	155,8	166,1±0,35	163,2	164,4	53,9±0,6
$\text{Dy}^{3+}(\text{aq})$	158,2±2,0	159,0	166±2,0	167,0	(166,7)	55,7±1,1
$\text{Ho}^{3+}(\text{aq})$	164,0±0,44	161,0	171,7±0,35	168,5	169,4	54,8±0,9
$\text{Er}^{3+}(\text{aq})$	160,36±0,78	159,9	168,7±0,7	168,6	169,5	57,3±1,1
$\text{Tm}^{3+}(\text{aq})$	160,15±0,78	158,2	168,5±0,5	166,8	167,9	57,1±2,0
$\text{Yb}^{3+}(\text{aq})$	154,02±0,85	153,9	161,3±0,7	161,2	161,2	56,9±1,6
$\text{Lu}^{3+}(\text{aq})$	150,92±2,0	150,0	160±2,0	159,0	166,7	65,02±0,44

Термодинамические свойства ионов двух- и четырехвалентных лантаноидов

Ион	$-\Delta G_{f,298}^0$ , ккал/моль	$-\Delta H_{f,298}^0$ , ккал/моль	$-\Delta S_{f,298}^0$ , ккал/моль·К	Ссылка
$\text{Nd}^{2+}(\text{aq})$	—	96,1	0,71	[19]
$\text{Sm}^{2+}(\text{aq})$	123,6±4,7	121,1	6,2	[8]
»	118,9	—	—	[9]
»	—	124,5	6,21	[19]
$\text{Eu}^{2+}(\text{aq})$	128,0±2	123,0±2	4,175	[8]
»	129,1	125,0	1,0	[9]
»	129,0±3	126,1+2	2,0+10,0	[41]
$\text{Dy}^{2+}(\text{aq})$	—	(97,3)	3,8	[19]
$\text{Tm}^{2+}(\text{aq})$	—	105,6	5,5	[19]
$\text{Yb}^{2+}(\text{aq})$	127,5±2,5	125,89	11,5	[8]
»	126,0	—	—	[9]
»	—	123,3	11,5	[19]
$\text{Ce}^{4+}(\text{aq})$	121,1±0,7	128,6+0,4	70,45+2,5	[8]
»	120,4	128,4	72,0	[9]

В определении их важную роль играет измерение энтальпий растворения металлов в кислотах и расчеты по термохимическому циклу:



$3(1/2\Delta H_5 + \Delta H_6 + \Delta H_7) = -314,95$  ккал [42], и не зависит от природы лантаноида.  $\Delta H_2$  при бесконечном разбавлении яв-

ляется стандартной энтальпией образования  $\text{Ln}^{3+}_{(\text{aq})}$ .  $\Delta H_3$  приведены в табл. 1.3,  $\Delta H_4$  — в табл. 2.3.

Таблица 2.9

Термодинамические характеристики гидратации ионов трехвалентных лантаноидов

Ион	$-\Delta G^0$	$-\Delta H^0$	$-\Delta S^0$ кал/моль·К
	ккал/моль		
La <sup>3+</sup>	751,2	783,6	108,7
Ce <sup>3+</sup>	762,9	795,4	109,1
Pr <sup>3+</sup>	772,8	805,9	111,1
Nd <sup>3+</sup>	780,6	813,6	110,7
Pm <sup>3+</sup>	788,0	821,0	110,7
Sm <sup>3+</sup>	791,2	824,3	111,1
Eu <sup>3+</sup>	803,5	836,3	110,1
Gd <sup>3+</sup>	807,7	840,6	110,4
Tb <sup>3+</sup>	816,0	850,4	116,1
Dy <sup>3+</sup>	824,0	859,0	117,4
Ho <sup>3+</sup>	829,2	864,0	116,8
Er <sup>3+</sup>	833,4	869,5	121,1
Tm <sup>3+</sup>	839,7	875,5	120,1
Yb <sup>3+</sup>	849,7	885,0	118,5
Lu <sup>3+</sup>	853,8	889,6	120,1

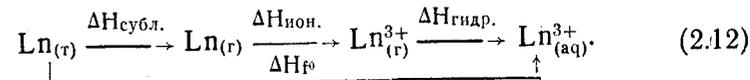
Для ионов двухвалентных лантаноидов —  $\text{H}^0_{\text{гидр}}$ , ккал/моль [19]: Nd<sup>2+</sup> — 338,4; Sm<sup>2+</sup> — 349,2; Eu<sup>2+</sup> — 348,5; Dy<sup>2+</sup> — 362,6; Tm<sup>2+</sup> — 371,6; Yb<sup>2+</sup> — 379,8.

$\Delta H^0_{\text{гидр}}$  Ce<sup>4+</sup> и Pr<sup>4+</sup>, согласно [43], равны — 1505,7 и — 1539,2 ккал/моль соответственно.

В большинстве случаев все величины достаточно хорошо согласуются в пределах их точности. Однако следует указать ряд причин наблюдаемых расхождений: различные количества примесей, особенно неметаллической природы, в изучаемых образцах лантаноидов; возможность различных структурных модификаций изучаемых лантаноидов, в том числе возможные фазовые превращения при измельчении металлов; разные подходы к экстраполяции энтальпий растворения к гипотетическому бесконечному разбавлению. Во многих работах эти факторы не находят достаточно подробного обсуждения. Наиболее заметны расхождения рекомендуемых значений для элементов иттриевой подгруппы, для которых еще слишком мало проведено калориметрических исследований. Особенно резко отличаются зна-

чения энтальпии образования иона  $\text{Lu}^{3+}_{(\text{aq})}$ . Для ее уточнения необходимы дополнительные исследования.

Энтальпии образования ионов  $\text{Ln}^{3+}_{(\text{r})}$ , гидратации ионов  $\text{Ln}^{3+}_{(\text{r})}$ , потенциалы (энтальпии) ионизации и энтальпии сублидации лантаноидов связаны между собой в соответствии с термодинамическим циклом



Приведенные выше числовые значения энтальпий, входящих в этот цикл, находятся в хорошем взаимном согласии. Их изменение в зависимости от порядкового номера лантаноида показано на рис. 2.3. Причины немонотонности  $\Delta H_{\text{субл.}}$  и  $\Delta H_{\text{ион.}}$  рассмотрены выше.  $\Delta H_{\text{гидр.}}$  ионов трехвалентных лантаноидов удовлетворительно описывается уравнением (43)

$$\Delta H^0_{\text{гидр.}} = - \frac{222,3(Z-0,2)^2}{r+1-(1/2z)}, \quad (2.13)$$

где  $r$  — радиус иона по Полингу в Å,  $Z$  — заряд иона, является монотонно возрастающей функцией порядкового номера.

$$\Delta H^0_{\text{гидр.}} = \Delta H_{\text{субл.}} + \Delta H_{\text{ион.}} + (\Delta H_{\text{гидр.}} - 314,95) \quad (\text{ккал/моль}),$$

поэтому причины немонотонности  $\Delta H^0_{\text{гидр.}}$  заложены в составляющих ее слагаемых ( $\Delta H_{\text{субл.}} + \Delta H_{\text{ион.}}$ ), а знак определяет экзотермичность гидратации, энтальпия которой с учетом абсолютной энтальпии гидратации иона  $\text{H}^+$  превосходит сумму двух первых слагаемых. Корреляции между входящими в цикл (2.12) энтальпиями рассмотрены также на основе соотношения между энергиями электронных конфигураций  $f^n s^2 d^1$  и  $f^{n+1} s^2$  [39].

Таким образом, термодинамические свойства соединений лантаноидов, определяемые электронными конфигурациями атомов, будут немонотонными функциями порядкового номера, а свойства растворов солей лантаноидов, определяемые радиусами ионов, существенных отклонений от монотонности могут не проявлять.

Причины немонотонности ряда свойств определяемых электронными конфигурациями ионов будут рассмотрены ниже с позиции теории кристаллического поля лигандов и метода молекулярных орбиталей.

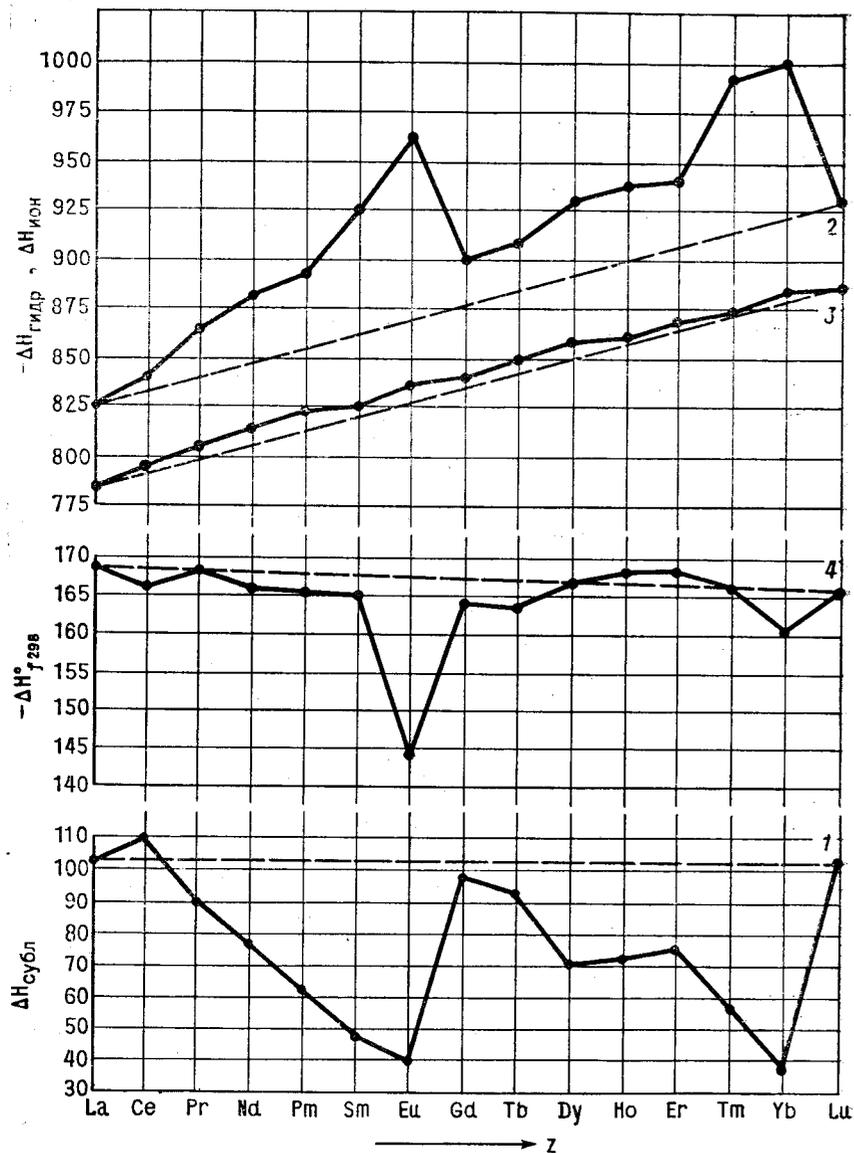
$\Delta H$ , ккал/моль

Рис. 2.3. Зависимость энтальпий сублимации (1) и ионизации (2) лантаноидов, энтальпий гидратации (3) и образования (4) ионов трехвалентных лантаноидов от порядкового номера

## ЛИТЕРАТУРА

1. Берсукер И. Б. Электронное строение и свойства координационных соединений. Л., 1976.
2. Яцимирский К. Б. и др. Химия комплексных соединений редкоземельных элементов. Киев, 1966.
3. Тейлор К., Дарби М. Физика редкоземельных соединений. М., 1974.
4. Слэтер Д. Электронная структура молекул. М., 1965.
5. Freeman A. J., Watson R. E. — Phys. Rev., **127**, 6, 2058(1962).
6. Martin W. C., e. a. — J. Phys. and Chem. Ref. Data, **3**, 3, 771(1974).
7. Sugar J., Reader J. — J. Chem. Phys., **59**, 4, 2083(1973).
8. Термические константы веществ, вып. 8. М., 1978.
9. U. S. Dep. Commer. Nat. Bur. Stand. Techn. Note, 270(1973).
10. Morss L. R. — J. Phys. Chem., **75**, 3, 392(1971).
11. Johnson D. A. — Adv. Inorg. Chem. and Radiochem. New York, **20**, 1(1977).
12. Brezina F. — Acta Univ. palack. Olomuc. Fac. rerum natur., **33**, 345(1971).
13. Wart J. C., Korst W. L. — J. Phys. Chem., **60**, 1590(1956).
14. Siriano J., Marcus Y. — Inorg. Chem., **3**, 901(1964).
15. Mikheev N. B., Spitsyn V. I. Transplutonium 1975. Proc. 4th Int. Symp. Baden—Baden, 1975, Amsterdam, 1976, p. 279.
16. Михеев Н. Б. и др. — Радиохимия, **18**, 4, 556(1976).
17. Михеев Н. Б. и др. — Радиохимия, **19**, 1, 85(1977).
18. Сапрыкин А. С. и др. — ДАН, **226**, 4, 853(1976).
19. Morss L. R., McSue M. — Inorg. Chem., **14**, 7, 1624(1975).
20. Firoz R. L. — J. Amer. Chem. Soc., **100**, 3, 978(1978).
21. Firoz R. L., Seff K. — J. Amer. Chem. Soc., **100**, 3, 979(1978).
22. Афанасьев Ю. А., Ханаев Е. И., Андрущенко О. В. — Радиохимия, **14**, 4, 654(1972).
23. Шведов В. П., Степанов В. И. — Радиохимия, **13**, 4, 610(1971).
24. Corbett J. D., Sallach R. A., Lohken D. A. — Adv. Chem. Soc., **71**, 56(1967).
25. Ropp R. C., Carroll B. — J. Chem. Soc., **81**, 746(1977).
26. Глушко А. И. и др. — Радиохимия, **20**, 4, 128(1978).
27. Stezkowski J. J., Eick H. A. — Inorg. Chem., **9**, 1102(1970).
28. Nugent L. J. e. a. — J. Phys. Chem., **77**, 12, 1528(1973).
29. Вагина Н. С. — В кн.: Химические свойства соединений редкоземельных элементов. М., 1973, с. 21.
30. Jorgensen C. K. — J. Amer. Chem. Soc., **100**, 18, 5968(1978).
31. Goldschmidt V. M. — Цит. по 2.
32. Templeton W. H., Dauben G. H. — J. Amer. Chem. Soc., **75**, 23, 6069(1953).
33. Бокий Г. Б. Кристаллохимия. М., 1971.
34. Наран-Сабо И. Неорганическая кристаллохимия. Будапешт, 1969.
35. Урусов В. С. Энергетическая кристаллохимия. М., 1977.
36. Greis O., Petzel T. — J. anorg. und allg. Chem., **403**, 1, 1(1974).
37. Zachariassen W. H. — Phys. Rev., **73**, 9, 1104(1948).
38. Финюгенов А. Д. — ЖФХ, **46**, 2, 286(1972).
39. Nugent L. J., Burnett J. L., Morss L. R. — Chem. Thermodyn., **5**, 5, 655(1973).
40. Spedding F. N., Rard J. A., Haberschuss A. — J. Phys. Chem., **81**, 11, 1068(1977).
41. Morss L. R., Hang H. O. — J. Chem. Thermodyn., **5**, 4, 513(1973).
42. Goldman S., Morss L. R. — Can. J. Chem., **53**, 18, 2695(1975).
43. Smith D. W. — J. Chem. Educ., **54**, 9, 540(1977).

### Глава 3. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ В СОЕДИНЕНИЯХ ЛАНТАНОИДОВ

Кулоновское взаимодействие расщепляет каждый энергетический уровень иона р. з. э. на подуровни терма, характеризующиеся значениями полного орбитального квантового числа  $L$  и полного спинового квантового числа  $S$ . Правила Хунда позволяют предсказать, какой из термов соответствует основному состоянию. Первое правило: самое нижнее состояние имеет максимальное число электронов с параллельными спинами, то есть наибольшее возможное значение спинового квантового числа  $S$ . Второе правило: самый нижний уровень, удовлетворяющий первому правилу, имеет также наибольшее значение орбитального квантового числа  $L$ . Оба правила справедливы для всех ионов р. з. э.

Для определения состояния многоэлектронного атома необходимо использовать определенное предположение о соотношении между спин-орбитальным и межэлектронным взаимодействиями [1].

Рассмотрим рассел-саундеровскую ( $l-s$ ) связь, для которой орбитальные моменты количества движения отдельных электронов  $\vec{L}_i$  складываются в полный орбитальный момент атома  $\vec{L}$ , а спиновые моменты  $\vec{S}_i$  — в полный спиновый момент  $S$ . Под влиянием спин-орбитального взаимодействия каждый из термов  $2s+4L$  расщепляется на компоненты, которые характеризуются квантовыми числами  $J$ -оператора полного момента количества движения  $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ . Величина расщепления может быть найдена по теории возмущений. Оператор возмущения может быть сведен к виду

$$\hat{H}_{so} = \lambda (\vec{L}, \vec{S}), \quad (3.1)$$

где  $\lambda$  — называемая константой спин-орбитального взаимодействия атома или иона, некоторая комбинация радиальных интегралов типа

$$\xi_{nl} = h \int \xi(r) R^2 n l(r) r^2 dr. \quad (3.2)$$

Здесь  $\xi_{nl}$  — константа спин-орбитального взаимодействия, остальные символы имеют свой обычный смысл.

Константа  $\lambda$  в отличие от аналогичной константы для одного электрона может быть как положительной, так и отрицательной. Ее определяют из эмпирических данных по правилу интервалов Ланде: разность энергий двух соседних подуровней с разным  $j$  равна

$$E_j - E_{j-1} = \lambda \xi_{4f} (LS)_j. \quad (3.3)$$

Правило интервалов Ланде является хорошим приближением для ионов р. з. э.: для ионов с  $4f$ -оболочкой, заполненной менее чем наполовину, нижний уровень энергии имеет наименьшее значение  $j$ , то есть  $|L-S|$ , так что  $\lambda > 0$ ; для оболочки, заполненной более чем наполовину,  $\lambda < 0$ .

Для вычисления константы  $\lambda$  можно воспользоваться также формулой [2]:

$$\lambda = 200(Z - 55) \text{ см}^{-1}. \quad (3.4)$$

Отклонения от правила интервалов Ланде, обусловленные взаимодействием между магнитными моментами  $4f$ -электронов, малы. Отклонения от эксперимента наблюдаются также при частичном нарушении  $L-S$  связи, если спин-орбитальная связь достаточно сильна, чтобы примешивать другие термы к терму основного состояния (так называемая промежуточная связь). При рассмотрении уровней нижнего мультиплетта ионов р. з. э. указанные поправки пренебрежимо малы.

Константа спин-орбитальной связи  $\xi_{4f}$  и радиальные интегралы  $\langle r^{-3} \rangle$  ионов р. з. э. приведены в табл. 3.1. Расчетные величины найдены [3] методом Хартри—Фока; экспериментальные данные заимствованы из [4]. Конфигурационное взаимодействие за счет смешивания состояний

$$\Psi(L, S, M_L, M_S) = c_0 \Psi + \sum_n c_n \Psi_n, \quad (3.5)$$

где  $n=1, 2, 3, \dots$  по мнению Джадда [4] требует учета, хотя во многих случаях для ионов р. з. э. конфигурационным взаимодействием можно пренебречь. Эффективное среднее теоретическое значение  $\langle r^{-3} \rangle$ , полученное с учетом эффекта конфигурационного взаимодействия, приведено в табл. 3.1.

Таблица 3.1

## Постоянные спин-орбитальной связи и радиальные интегралы ионов лантаноидов

Ион	$\xi_{4f}$ , см <sup>-1</sup>		$\langle r^{-3} \rangle$ , а <sub>0</sub> <sup>-3</sup>		
	расч.	экспер.	расч.	экспер.	эфф.
Ce <sup>3+</sup>	830	640	4,72	—	4,17
Pr <sup>3+</sup>	980	750	5,37	5,06	4,76
Nd <sup>3+</sup>	1130	900	6,03	5,64	5,35
Pm <sup>3+</sup>	—	1070	—	6,18	5,95
Sm <sup>3+</sup>	1480	1200	7,36	6,72	6,56
Eu <sup>3+</sup>	—	1320	—	7,28	7,22
Gd <sup>3+</sup>	—	1620	8,84	7,89	7,90
Tb <sup>3+</sup>	—	1700	—	8,53	8,60
Dy <sup>3+</sup>	2310	1900	10,34	9,20	9,32
Ho <sup>3+</sup>	—	2160	—	9,91	10,18
Er <sup>3+</sup>	2830	2440	12,01	10,60	10,89
Tm <sup>3+</sup>	—	2640	—	11,72	11,73
Yb <sup>3+</sup>	3400	2880	13,83	12,50	12,63

Параметр  $\langle r^{-3} \rangle$  может быть определен из данных по расщеплению мультиплета. В приближении центрально-симметричного поля потенциал предполагается кулоновским:

$$V(r) = - \frac{e^2 Z_{4f}^*}{r},$$

где  $Z_{4f}^*$  — эффективный заряд ядра для 4f-электрона. Тогда из (3.2) находим

$$\xi_{4f} = \frac{h^2 e^2}{2 m^2 c^2} \cdot Z_{4f}^* \langle r^{-3} \rangle. \quad (3.6)$$

К настоящему времени большинство экспериментальных данных о расщеплении уровней энергии 4f-электронов ионов р. з. э. интерпретированы в терминах параметров полуэмпирической теории кристаллического поля (ТКП). Для р. з. и. в приближении модели точечных зарядов соседних ионов потенциал  $V(r)$  кристаллического поля, который создается зарядами  $eZ_i$  соседних ионов, расположенных в точках  $R_i$ , имеет вид

$$V(r) = \sum \frac{e Z_i}{|\vec{r} - \vec{R}_i|}. \quad (3.7)$$

Потенциал  $V(r)$  частично снимает  $(2j + 1)$  — кратное вырождение уровней мультиплета свободного иона р. з. э. Расщепление, вызываемое действием  $V(r)$ , гораздо меньше, чем энергетические расстояния между уровнями различных мультиплетов, поэтому смешиванием различных мультиплетов можно пренебречь. В этом отличие р. з. э. от переходных d-элементов, где расщепление, вызванное кристаллическим полем, больше расстояния между уровнями различных мультиплетов.

Число новых возможных уровней зависит от симметрии кристаллического поля: чем выше симметрия, тем меньше таких уровней. Для большинства соединений р. з. э. симметрия относительно низкая. Для понимания структуры низшего энергетического уровня необходимо использовать две теоремы из теории групп.

**Теорема Крамерса.** В отсутствие приложенного магнитного поля кратность вырождения уровней у иона с нечетным числом 4f-электронов не может быть меньше 2. Это относится к ионам р. з. э. с полуцелым значением  $j$  для основного состояния.

**Эффект Яна—Теллера.** Окружение, действующее на ион с вырожденным основным состоянием, за исключением крамеровского дублета, самопроизвольно приводит к перестройке решетки, понижающей симметрию, то есть к снятию вырождения. Это означает, что ионы с четным числом 4f-электронов всегда имеют синглетное основное состояние. Указанное правило не применимо для возбужденных состояний.

При разложении потенциала  $V(r)$  в ряд по сферическим гармоникам имеем

$$V(r) = \sum_l \sum_{m=-l}^{+l} A_l^m r^l Y_l^m(r) = \sum_{l, |m| \leq l} V_l^m. \quad (3.8)$$

Для pf-электронов потенциальная энергия электронов

$$V_c = \sum_i V(r_i). \quad (3.9)$$

Число членов в  $V_c$  ограничивается условиями симметрии [1]. Теоретические расчеты параметров кристаллического поля  $A_l^m$  для модели точечных зарядов осуществляются по формуле:

$$A_l^m = \sum_j \frac{4\pi}{2l+1} \frac{Z_j}{R_j^{l+1}} (-1)^m Y_l^{-m}(\hat{R}_j), \quad (3.10)$$

если известны волновые функции Хартри для всех орбиталей р, з, э, и структура соединения относительно проста — имеется только один тип анионов. Наиболее важной экспериментальной методикой определения параметров  $A_L^m$  является методика электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) (см. главу 15).

Распределение электронного облака в состояниях с полным моментом J и расщепление последних под влиянием электростатического взаимодействия ионов (лигандов) не поддается наглядному толкованию и должно быть рассчитано методами теории возмущений или определено количественно методами теории групп. Вместе с тем модель чисто орбитальных состояний также является полезной для рассуждений. Рассмотрение угловых распределений электронного облака — электронов из кубического набора (табл. 2.1) в поле шести одинаковых лигандов — точечных зарядов или диполей — показывает, что наибольшее отталкивание от отрицательно заряженных ионов (лигандов) испытывает электрон в состояниях  $f_x^3, f_y^3$  и  $f_z^3$  (причем в одинаковой мере во всех трех), меньше — в трех состояниях  $f_x(y^2-z^2), f_y(z^2-x^2)$  и  $f_z(x^2-y^2)$  и еще меньшее — в состоянии  $f_{xyz}$  (в тетраэдре наблюдается обратная картина).

Таким образом семикратно вырожденный орбитально F-терм свободного атома или иона с одним f-электроном в поле октаэдрической симметрии расщепляется на три подуровня, из которых два — трехкратно вырождены и один — невырожденный (рис. 3.1):

$$F = T_{1u} + T_{2u} + A_{2u},$$

что вполне аналогично расщеплению терма конфигурации  $d^2$ , однако последовательность расположения уровней здесь обратная случаю  $d^2$  в октаэдре (и кроме того, все подуровни f-электронов нечетны). Обозначения f-уровней в полях различной симметрии приведены в табл. 3.2 [5]; типы симметрии, по которым преобразуются атомные волновые функции с данными L и J в различных точечных группах симметрии, приведены в табл. 3.3 [1]. Используя данные табл. 3.3, можно качественно рассмотреть картину расщеплений уровней f-электронов в полях различной симметрии. Количественные расчеты расщеплений термов f-электронов предусматривают решение секулярных уравнений:

$$\|V_{mm'} - \epsilon \delta_{mm'}\| = 0 \quad (m, m' = 2, 1, 0, -1, -2). \quad (3.11)$$

Для общего случая расположения лигандов — точечных зарядов

Обозначение f-уровней в полях различной симметрии

Сферические гармоники	Обозначения в полях различной симметрии							
	$O_h$	$T_d$	$C_{4v}$	$D_{4h}$	$C_{3v}$	$C_{2v}$	$D_{6h}$	$C_{2v}$
$f_x(z^2-y^2)$	$t_{2u}$	$t_1$	—	—	—	—	—	—
$f_y(z^2-x^2)$	$t_{2u}$	$t_1$	—	—	—	—	—	—
$f_x^3$	$t_{1u}$	$t_2$	—	—	—	—	—	—
$f_y^3$	$t_{1u}$	$t_2$	—	—	—	—	—	—
$f_z^3$	$t_{1u}$	$t_2$	$a_{1u}$	$a_{2u}$	$a_1''$	$a_1$	$a_{2u}$	$a_1$
$f_{xyz}$	$a_{2u}$	$a_1$	$b_2$	$b_{1u}$	$e''$	$e$	$e_{2u}$	$a_2$
$f_x(z^2-y^2)$	$t_{2u}$	$t_1$	$b_1$	$b_{2u}$	$e''$	$e$	$e_{2u}$	$a_1$
$f_x z^2$	—	—	$e$	$e_u$	$e'$	$e$	$e_{1u}$	$b_1$
$f_y z^2$	—	—	$e$	$e_u$	$e'$	$e$	$e_{1u}$	$b_2$
$f_x(x^2-3y^2)$	—	—	$e$	$e_u$	$a_1'$	$a_1$	$b_{1u}$	$b_1$
$f_y(3x^2-y^2)$	—	—	$e$	$e_u$	$a_1'$	$a_1$	$b_{1u}$	$b_1$
$f_y(3x^2-y^2)$	—	—	$e$	$e_u$	$a_1'$	$a_2$	$b_{2u}$	$b_2$

Таблица 3.3

Типы симметрии, по которым преобразуются атомные волновые функции с данными L(+) или J(0) в различных точечных группах симметрии

L или J	$O_h$	$T_d$	$D_3$	$D_{4h}$	$C_{4v}$	$C_{2v}$
0	$A_{1g}$	$A_1$	$A_1$	$A_{1g}$	$A_1$	$A_1$
1	$T_{1u}$	$T_2$	$A_2+E$	$A_{2u}+E_u$	$A_1+E$	$A_1+B_1+B_2$
1	$T_{2g}$	$E$	$E$	$A_{1g}+B_{1g}$	$A_1+B_1$	$2A_1$
2	$T_{2g}$	$T_2$	$A_1+E$	$B_{2g}+E_g$	$B_2+E$	$A_2+B_1+B_2$
3	$A_{2u}$	$A_1$	$A_2$	$B_{1u}$	$B_2$	$A_2$
3	$T_{1u}$	$T_2$	$A_2+E$	$A_{2u}+E_u$	$A_1+E$	$A_1+B_1+B_2$
3	$T_{2u}$	$T_1$	$A_1+E$	$B_{2u}+E_u$	$B_1+E$	$A_1+B_1+B_2$
4	$A_{1g}$	$A_1$	$A_1$	$A_{1g}$	$A_1$	$A_1$
4	$E_g$	$E$	$E$	$A_{1g}+B_{1g}$	$A_1+B_1$	$2A_1$
4	$T_{1g}$	$T_1$	$A_2+E$	$A_{2g}+E_g$	$A_2+E$	$A_2+B_1+B_2$
4	$T_{2g}$	$T_2$	$A_1+E$	$B_{2g}+E_g$	$B_2+E$	$A_2+B_1+B_2$
5	$E_u$	$E$	$E$	$A_{1u}+B_{1u}$	$A_2+B_2$	$2A_2$
4	$T_{1u}$	$T_2$	$A_2+E$	$A_{2u}+E_u$	$A_1+E$	$A_1+B_1+B_2$
4	$T_{1u}$	$T_2$	$A_2+E$	$A_{2u}+E_u$	$A_1+E$	$A_1+B_1+B_2$
4	$T_{2u}$	$T_1$	$A_1+E$	$B_{2u}+E_u$	$B_1+E$	$A_1+B_1+B_2$

в произвольных точках  $\vec{R}_i$  ( $R_i, \varphi_i$ ) [6] — матричные элементы можно получить как выражения типа:

$$V_{mm'} = \sum_{i=1}^N e q_i [A_{mm'} F_4(R_i) Y_4^{m-m'}(\varphi_i) + B_{mm'} F_2(R_i) Y_2^{m-m'}(\varphi_i) + D_{mm'} F_0(R_i) Y_0^{m-m'}(\varphi_i)]. \quad (3.12)$$

$$F_k(R) = R^{-(k+1)} \int_0^R r^k R_{nl}^2(r) r^2 dr + R^k \int_R^\infty r^{-(k+1)} R_{nl}^2(r) r^2 dr. \quad (3.13)$$

$A_{mm'}$ ,  $B_{mm'}$  и  $D_{mm'}$  — некоторые коэффициенты. Однако в отличие от d-электронов эти выражения не удалось записать единой аналитической формулой для всех матричных элементов с любыми  $m$  и  $m'$ . Значения функций  $F_k(R)$  имеют тот же общий вид, что и для d-электронов, но в отличие от последних интегралы должны вычисляться с радиальными функциями f-электронов.

Расщепление термина атома или иона с целым и полуцелым  $j$  в полях различной симметрии приведено в [1]. Как было отмечено выше, качественно это расщепление определяется методами теории групп. Для количественного расчета величины расщеплений необходимо решать сложные секулярные уравнения с одновременным учетом в качестве возмущений спин-орбитального и межэлектронного взаимодействия и влияния кристаллического поля. При расщеплении всегда сохраняется правило центра веса: расщепленные уровни по энергии выше и ниже исходного уровня (рис. 3.1). При заполнении электронами орбиталей, энергия которых ниже энергии вырожденной орбитали, происходит дополнительная стабилизация (экстрастабилизация) соединений.

Увеличение орбитального момента 4f-электронов и понижение симметрии в соединениях р.з.э. по сравнению с комплексами переходных d-элементов приводит к тому, что статическое кристаллическое поле для р.з.э. в большинстве случаев не может быть представлено одним параметром. Для описания систем с некубической симметрией требуется не менее трех параметров. Эти параметры выражаются через потенциал, зависящий от симметрии поля лигандов, и средний радиус f-орбитали.

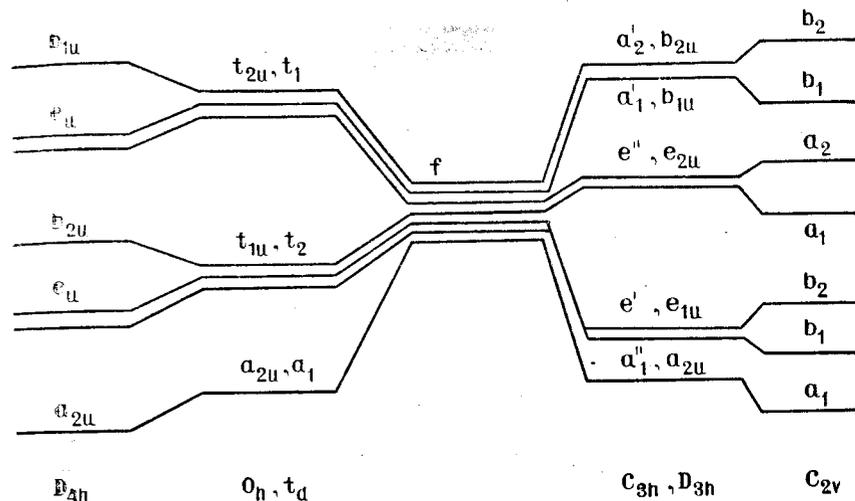


Рис. 3.1. Расщепление энергетических уровней f-орбиталей в полях различной симметрии

В табл. 3.4 [7] приведены параметры кристаллического поля для некоторых типов симметрии.

Таблица 3.4

Параметры кристаллического поля для некоторых типов симметрии

$O_h, T_d$	$C_{3h}, D_{3h}$	$C_{4v}$	$D_{4h}$
$A_2^0 \langle r^{-4} \rangle$	$A_2^0 \langle r^{-2} \rangle$	$A_2^0 \langle r^{-2} \rangle$	$A_2^0 \langle r^{-2} \rangle$
$A_4^0 \langle r^{-4} \rangle$			
$A_2^2 \langle r^{-6} \rangle$	$A_2^0 \langle r^{-6} \rangle$	$A_2^2 \langle r^{-4} \rangle$	$A_4^2 \langle r^{-4} \rangle$
$A_4^2 \langle r^{-6} \rangle$	$A_4^2 \langle r^{-6} \rangle$	$A_4^0 \langle r^{-6} \rangle$	$A_4^0 \langle r^{-6} \rangle$
—	—	$A_2^2 \langle r^{-6} \rangle$	$A_4^2 \langle r^{-6} \rangle$
—	—	$A_4^2 \langle r^{-6} \rangle$	—

Энергии подуровней расщепления f-уровня в октаэдрическом поле можно приближенно выразить через параметр  $14 Dq$  [8]. Зависимость энергии экстрастабилизации ( $\delta$ ) от числа f-электронов для соединений с типом симметрии  $O_h$ :

$$\delta = (6/7n_1 + 1/7n_2 - 3/7n_3) \cdot 14Dq_0. \quad (3.14)$$

Здесь  $n_1$ ,  $n_2$ ,  $n_3$  — число f-электронов на уровнях  $a_{2u}$ ,  $E_{2u}$  и  $E_{1u}$  ( $a_{2u}$  — уровень с наиболее низкой энергией). Аналогичные формулы можно записать для соединений р.з.э. других типов симметрии. При расположении лигандов в вершинах октаэдра максимум энергии экстрастабилизации наблюдается на элементах с четырьмя и одиннадцатью 4f-электронами (Pm, Er). При расположении лигандов в вершинах куба — максимум на элементах с тремя и десятью электронами (Nd, Ho). Для La, Gd и Lu энергия экстрастабилизации равна нулю [7].

Простейшая ТКП ионов р.з.э. не дает точного согласия с экспериментом. Поэтому были введены поправки, связанные с экранированием 4f-электронов, а также обусловленные внешними оболочками ближайших соседних ионов или влиянием ядер через внутренние оболочки. Имеют место эффекты, которые отличаются от спин-орбитального взаимодействия и которыми нельзя пренебречь для тяжелых ионов. Предполагается [9], что небольшая часть высокоэнергетических уровней ( $J'$ ) может быть примешана к основному состоянию  $J$ , и кроме того, в твердых соединениях может иметь место небольшое перемешивание внешних орбиталей ионов р.з.э. с орбиталями соседних анионов.

Калориметрические измерения (см. главу 2) энтальпий образования дают количественное доказательство значительной термодинамической стабильности соединений лантаноидов.

Последнее подтверждается данными физических измерений (изучение спектров флюоресценции, спектров поглощения в различных областях длин волн и др.). Исследования методом ЯГР [10, 11] доказывают, что ковалентные связи образуются по крайней мере в небольшой степени в координационных соединениях лантаноидов. В комплексах р.з.э. имеет место dsp-гибридизация, которая возмущает 4f-уровни в такой степени, что, как показывают изменения в спектрах, 4f-электроны могут включаться в образование связи. Естественно, что такие возмущения зависят от наложения сильных электростатических полей и, таким образом, характер возникающей связи Ln(III) — лиганд во многом должен зависеть от природы лиганда.

По данным Йоргенсена [12], 4f-орбитали смешиваются с орбиталями лигандов вдоль направления, соединяющего ядра ионов ( $\sigma$ -орбитали). Полуэмпирические расчеты Акса и Бернса [13] показывают, что ковалентность, включая перекрытие, может увеличивать значение параметров кристаллического поля  $A_7^m$  более чем на 50%. Однако по данным [14], перекрытие является доминирующим и дает общий вклад около 10%. Элект-

ростатические добавки к кристаллическому полю, действующему на 4f-электроны иона р.з.э., учитывают взаимодействие между мультиплетным моментом 4f-электронов выбранного иона и моментами соседних ионов р.з.э. Моменты должны быть определены в таком случае самосогласованием, так как они индуцируются кристаллическим полем. Необходимо учитывать также пространственное распределение заряда относительно иона. Кристаллическое поле возмущает 4f-орбитали и другие полностью заполненные орбитали, которые в свою очередь действуют на кристаллическое поле, что, в особенности за счет наружных электронов, приводит к экранированию 4f-электронов от внешнего кристаллического поля. Кристаллическое поле создает также градиент электрического поля  $q_1$ , который вместе с градиентом  $q_2$  от 4f-электронов взаимодействует с квадрупольным моментом ядер  $Q$ . Для некоторых ионов, у которых  $q_1$  очень мал, например для  $Eu^{3+}$ , величина  $q_1$  оказывается доминирующей [15].

Теоретические расчеты [16] величины поправки на экранировании кристаллического поля  $\gamma_\infty$  для  $Pm^{3+}$  и  $Tm^{3+}$  показывают, что угловые искажения составляют примерно 1% от радиальных. Поскольку предполагается, что весь экранирующий орбитальный заряд расположен внутри возмущающих зарядов соседних ионов, радиальные нарушения производят разэкранировку. Основной вклад вносится внешними оболочками, особенно искажением  $5p \rightarrow 4p$ . Отмечено, что результаты расчетов для точечной модели зарядов плохо согласовываются с экспериментальными данными для  $\gamma_\infty$ . Поэтому необходимо включить в рассмотрение эффекты перекрытия и ковалентности; эффект проникновения заряда внутрь 4f-оболочки уменьшает значения  $\gamma_\infty$ , производя радиальную экранировку.

В общем случае при расчете параметров кристаллического поля  $A_7^m(r^1)$  подчеркивается, что имеют место малые эффекты и что наблюдаемые величины обусловлены тонким балансом между ними [17, 18]. Попытки вычисления параметров ТКП для соединений р.з.э. с известной структурой показали невозможность получить удовлетворительное согласие между эмпирическими значениями параметров ТКП и экспериментальными данными (19).

В 60-е годы была предпринята попытка более реалистично описать характер химической связи в соединениях р.з.э. на основе метода молекулярных орбиталей (теория поля лигандов), который позволяет учесть любую степень ковалентности.

В соединениях р.з.э. электронные оболочки ионов (или лигандов) отделены в пространстве заполненными  $5s^2$  и  $5p^6$ -оболочками от незаполненной 4f-оболочки р.з.э.; интеграл перекры-

вания между 4f-орбиталью р.з.и. и валентной пр, ps-орбиталью лиганда на порядок меньше, чем интеграл перекрывания между внешними незаполненными орбиталями [13]. Поэтому можно ожидать, что влияние перекрывания волновых функций иона р.з.э. и лигандов на структуру 4f-оболочки будет невелико. Влияние электростатического поля, создаваемого внешним окружением р.з.и., также будет невелико: на расщепление уровней энергии оказывает влияние неоднородность внешнего электростатического поля, которая будет малой, если расстояние от центра р.з.и. до лигандов больше средних размеров 4f-оболочки. Влияние указанных двух эффектов—внешнего электростатического поля и перекрывания 4f-орбиталей с орбиталями лигандов на расщепление уровней энергии 4f-оболочки сравнивалось в работах [20—22]. Показано, что f-электроны, экранируемые d-электронами в комплексах р.з.э., образуют слабые ковалентные связи с лигандами.

Ковалентная связь в соединениях р.з.э. образуется главным образом за счет смешивания заполненных орбиталей лигандов с частично заполненными 4f-орбиталями с свободными 6s-, 6p- и 5d-орбиталями р.з.и. Указанные орбитали расположены вне заполненных 5s<sup>2</sup> и 5p<sup>6</sup>-оболочек. В качестве примера, иллюстрирующего свойства валентной оболочки р.з.и., приводятся [23] данные расчета методом Малликена—Вольсбергера—Гельмгольца (МВГ) с самосогласованием по заряду на центральном атоме (ц. а.) для аниона тетраацетилацетоната европия.

Молекулярные орбитали комплекса составлялись в виде линейных комбинаций 6s, 6p и 5d-орбиталей европия и 2p-орбиталей лигандов. 4f-орбитали не включались в набор базисных орбиталей. Расчет двух комплексных ионов [EuO<sub>8</sub>]<sup>-</sup> и [EuO<sub>8</sub>]<sup>2-</sup> показал, что избыточный заряд сосредоточен в основном на атомах кислорода, не изменяя существенно заселенностей орбиталей атома европия. Метод МО обычно несколько завышает ковалентный вклад в химическую связь, «выравнивая» заряды на атомах; все же можно считать доказанным, что заряд валентной оболочки вполне может оказать заметное влияние на расщепление уровней энергии 4f-оболочки.

При рассмотрении влияния перекрывания 4f-орбиталей и орбиталей валентной оболочки лигандов на расщепление уровней 4f-оболочки в рамках метода ЛКАО МО считают полезным [24] различать два эффекта: ковалентного смешивания частично заполненной f-орбитали иона р.з.э. (f<sub>α</sub>) с полностью заполненной групповой орбиталью лиганда (Φ<sub>α</sub>) и изменения энергии молекулярной орбитали комплекса (Ψ<sub>α</sub>) из-за перекрывания орбиталей f<sub>α</sub> и Φ<sub>α</sub>. Иногда [12] используют собирательное название

«ковалентности» для обоих эффектов (перекрывания и ковалентного смешивания).

Влияние перекрывания 4f-орбиталей и орбиталей валентной оболочки лигандов на расщепление уровней 4f-оболочки в рамках метода ЛКАО МО рассматривается следующим образом.

Молекулярная орбиталь Ψ<sub>α</sub>, преобразующаяся по определенному неприводимому представлению Γ<sub>α</sub> группы симметрии G комплекса LnX<sub>n</sub>, строится в виде линейной комбинации орбитали ц. а. f<sub>α</sub> и групповой орбитали Φ<sub>α</sub> лигандов, преобразующихся по тому же самому неприводимому представлению. Тогда связывающая и антисвязывающая орбитали имеют вид:

$$\Psi_{\alpha}^s = N_{\alpha}^s (\Phi_{\alpha} + \gamma f_{\alpha}),$$

$$\Psi_{\alpha}^A = N_{\alpha}^A (f_{\alpha} - \lambda \Phi_{\alpha}), \quad (3.15)$$

$$\text{где: } N_{\alpha}^s = (1 + 2\gamma S_{\alpha} + \gamma^2)^{-1/2},$$

$$N_{\alpha}^A = (1 - 2\lambda S_{\alpha} + \lambda^2)^{-1/2}, \quad (3.16)$$

где S<sub>α</sub> — групповой интервал перекрывания.

Из условий ортогональности связывающей и антисвязывающей орбиталей можно получить (сохраняя лишь члены первого порядка малости):

$$\lambda = \gamma + S_{\alpha}. \quad (3.17)$$

Кроме того,

$$\hat{H}\Psi_{\alpha} = E_{\alpha}\Psi_{\alpha}. \quad (3.18)$$

Степень ковалентного смешивания γ орбиталей f<sub>α</sub> и Φ<sub>α</sub> определяется из условия:

$$\frac{\partial E_{\alpha}^s}{\partial \gamma} = 0, \quad (3.19)$$

$$\text{где } E_{\alpha}^s = \frac{\langle \Phi_{\alpha} | \hat{H} | \Phi_{\alpha} \rangle + 2\gamma \langle f_{\alpha} | \hat{H} | \Phi_{\alpha} \rangle + \gamma^2 \langle f_{\alpha} | \hat{H} | f_{\alpha} \rangle}{1 + 2\gamma S_{\alpha} + \gamma^2}. \quad (3.20)$$

Подставляя (3.20) в (3.19) и опуская члены второго порядка малости, получим:

$$\gamma = \frac{\langle f_\alpha | \hat{H} | \Phi_\alpha \rangle - S_\alpha \langle \Phi_\alpha | \hat{H} | \Phi_\alpha \rangle}{\langle \Phi_\alpha | \hat{H} | \Phi_\alpha \rangle - \langle f_\alpha | \hat{H} | f_\alpha \rangle} \quad (3.21)$$

Тогда

$$\gamma + S_\alpha = \frac{\langle f_\alpha | \hat{H} | \Phi_\alpha \rangle - \langle f_\alpha | \hat{H} | f_\alpha \rangle}{\langle \Phi_\alpha | \hat{H} | \Phi_\alpha \rangle - \langle f_\alpha | \hat{H} | f_\alpha \rangle} \quad (3.22)$$

Таким образом, энергия антисвязывающей орбитали с точностью до членов второго порядка по  $S_\alpha$  и  $\gamma$  имеет следующий вид:

$$E_\alpha^A = \langle f_\alpha | \hat{H} | f_\alpha \rangle + 2(\gamma + S_\alpha) [S_\alpha \langle f_\alpha | \hat{H} | f_\alpha \rangle - f_\alpha | \hat{H} | \Phi_\alpha \rangle] + \\ + (\gamma + S_\alpha)^2 [\langle \Phi_\alpha | \hat{H} | \Phi_\alpha \rangle - \langle f_\alpha | \hat{H} | f_\alpha \rangle] \quad (3.23)$$

$$\text{или } E_\alpha^A = \langle f_\alpha | \hat{H} | f_\alpha \rangle - 2S_\alpha \langle f_\alpha | \hat{H} | \Phi_\alpha \rangle + \\ + S_\alpha^2 [\langle f_\alpha | \hat{H} | f_\alpha \rangle + \langle \Phi_\alpha | \hat{H} | \Phi_\alpha \rangle] - 2\gamma \langle f_\alpha | \hat{H} | \Phi_\alpha \rangle + \\ + (\gamma^2 + 2\gamma S_\alpha) \langle \Phi_\alpha | \hat{H} | \Phi_\alpha \rangle - \gamma^2 \langle f_\alpha | \hat{H} | f_\alpha \rangle. \quad (3.24)$$

В уравнении (3.24) первая строчка дает энергию антисвязывающей орбитали без учета перекрывания и ковалентного смешивания (ионная модель комплекса  $\text{LnX}_n$ ); вторая соответствует изменению энергии орбитали из-за перекрывания орбиталей  $f_\alpha$  и  $\Phi_\alpha$ ; третья соответствует изменению энергии из-за ковалентного смешивания частично заполненной орбитали  $f_\alpha$  с полностью заполненной групповой орбиталью лигандов  $\Phi_\alpha$ .

Подставляя (3.23) в (3.22), находим

$$\Delta E_\alpha^A = (S_\alpha + \gamma)^2 [\langle f_\alpha | \hat{H} | f_\alpha \rangle - \langle \Phi_\alpha | \hat{H} | \Phi_\alpha \rangle]. \quad (3.25)$$

Получено [24]:  $\Delta E_\alpha^A \cong 40-360 \text{ см}^{-1}$ , что согласуется с экспериментальными данными.

Итак, активные  $f$ -электроны, экранированные внешними  $d$ -электронами, образуют слабые ковалентные связи с ионами (лигандами). Для рассматриваемого случая слабой ковалентности имеется также приближение, которое упрощает процедуру

нахождения энергии МО и приводит к удобной качественной схеме анализа относительных свойств соединений р.з.э. Это приближение называется методом углового перекрывания [25]. В основе рассматриваемого приближения лежит утверждение о том, что стабилизация связывающей и дестабилизация разрыхляющей МО в результате образования ковалентной связи пропорциональна квадрату группового интеграла перекрывания. Именно дестабилизация разрыхляющих  $f$ -уровней, наблюдаемая в электронных спектрах, может служить критерием ковалентности связи и нефелоксетического эффекта (см. главу 13).

В указанном методе интеграл перекрывания представляется как произведение двух параметров  $\chi$  и  $S^*$ , определяемых величинами угловых и радиальных составляющих:

$$S_{\text{LnL}} = \chi S^*. \quad (3.26)$$

Так как радиальная часть интеграла перекрывания  $S^*$  зависит только от расстояния  $\text{Ln}-\text{L}$  (и характера перекрываемых орбиталей), но не от геометрии комплекса, а угловая часть  $\chi$ , напротив, зависит от геометрии комплекса, то с помощью метода углового перекрывания удобно изучать относительные геометрии комплексов.

Основной вывод метода углового перекрывания следующий: дестабилизация атомных состояний ц. а. вследствие образования ковалентных связей пропорциональна квадрату угловой части интеграла перекрывания ( $\chi^2$ ).

Таким образом, эффекты антисвязывания приобретают важную роль в объяснении химической связи в соединениях р.з.э.

Так как  $4f$ -орбитали и орбитали лигандов отделены друг от друга заполненными  $5s^2$  и  $5p^6$ -оболочками, перекрытие между  $f$ -орбиталью и  $\Phi_l$ -орбиталью лиганда происходит в относительно малой области, средние угловые координаты которой близки к угловым координатам  $(\nu_l, \varphi_l)$  рассматриваемого лиганда. Приближенно можно считать, что [24]

$$S_\alpha \cong \sum_i c_i^2 f(\nu_i, \varphi_i) S(R_i), \quad (3.27)$$

где  $f(\nu_i, \varphi_i)$  — угловая часть  $4f$ -орбиталей, а параметр  $S(R_i) = \int R(r) \Phi_l dv$  зависит лишь от расстояния  $R_i$  центральный ион—лиганд.

Используя соотношение (3.27) в приближении МВГ, можно установить связь между относительным расположением уровней

энергии 4f-орбиталей и структурой координационного полиэдра, если исходить из того, что преобладающее влияние на расщепление уровней энергии 4f-оболочки оказывает перекрывание f-орбиталей с орбиталями лигандов по  $\sigma$ -типу.

В соответствии с теорией [8] примесь ковалентной связи к ионной должна благоприятствовать образованию координационных полиэдров с вершинами, расположенными в направлении максимумов гибридной  $sp^3d^n$ -орбитали. Этому требованию удовлетворяет прежде всего девятикоординационный додекаэдр с симметрией  $D_{2h}$ . Из полиэдров с координационным числом (к. ч.) 8 наиболее предпочтительным должен быть полиэдр с симметрией  $D_{2h}$ , когда  $\sigma$ -связи образуются за счет гибридных орбиталей  $sp^3d^4$ , и квадратная антипризма (симметрия  $D_{4d}$ ) (гибридизация валентных орбиталей  $sp^3d^4$  или  $p^3d^5$ ). Возможен также девятикоординационный полиэдр с симметрией  $C_{4v}$ .

Расчеты [20] свидетельствуют о том, что иногда доля участия f-орбиталей в координационных связях очень высока (от 34,8 до 46,2%), причем разница между долями f- и d-орбиталей в построении полиэдров уменьшается в ряду р. з. э. В работе [27] обсуждается связь между существованием трех областей кристаллохимической нестабильности в ряду р. з. э. Первая область наиболее часто приходится на Pr—Nd—Sm, вторая — на Gd, третья — на Dy—Ho—Er. Изменение структур в первой области кристаллохимической нестабильности объясняется резким уменьшением энергий и эффективных радиусов 4f-орбиталей, полученных в расчетах по методу Томаса—Ферми.

Можно считать установленным фактом, что для ионов р. з. э. симметрия координационной сферы иногда существенно отклоняется от предсказанной для чисто электростатической модели. При этом важную роль играют особенности геометрии лиганда и смешанность координационной сферы. Так как в комплексах р. з. э. связывающие орбитали локализуются в основном на лигандах, а разрыхляющие — на центральном атоме, появляется возможность оценить влияние эффектов антисвязывания на симметрию комплекса. Для ионов р. з. э. с электронной конфигурацией  $f^0$ ,  $f^7$  и  $f^{14}$  эффекты антисвязывания не влияют на симметрию комплекса, которая зависит только от электростатического взаимодействия металл—лиганд.

При преимущественно ионной связи между ц. а. и лигандами предпочтительны более высокие координационные числа (к. ч.), допускаемые относительно небольшими размерами центрального атома и лигандов (в зависимости от размера лигандов для соединений р. з. э. возможны к. ч. 8—12, а иногда и выше), а при данном к. ч. предпочтительным является полиэдр с треугольни-

ми гранями, так как он ближе всего аппроксимирует сферу. Итак, если для р. з. э. с конфигурацией  $f^0$ ,  $f^7$  и  $f^{14}$  симметрия комплекса зависит только от ион-дипольного взаимодействия, то для остальных р. з. э. комплексы, например, состава  $LnL_6$ , где L-лиганд, образуются сравнительно редко и построены по типу октаэдра, а не тригональной призмы (в последнем случае имеет место наименьший эффект антисвязывания) [25—27]. Подробное обсуждение [28] показывает, что для соединений р. з. э. с различным к. ч. эффекты антисвязывания могут определять тонкую структуру их координационного полиэдра.

Доказательством частично ковалентного характера связи в соединениях р. з. э. являются также экспериментальные данные физических измерений.

Методом ЯГР изучены [29, 30] спектры  $Eu^{139}$  во внешних слабых, средних и сильных магнитных полях при температурах 1,2—77 К. Формы линий мессбауэровских спектров (МС) обсуждаются на основе релаксационной теории и составлены с расчетом: параметры МС и свойства комплексов взаимно связаны. Отсутствие в МС магнитной СТС в интервале температур 1,2—77 К указывает на отсутствие магнитного упорядочения в  $[Eu(NH_3)_6]^{3+}$  даже при температуре 1,2° К. Вычисленная скорость спин-решеточной релаксации  $50 \cdot 10^6 \text{ сек}^{-1}$  и другие экспериментальные данные подтверждают  $4f^7$ -конфигурацию  $Eu(III)$ . В хелатах европия  $EuL_4X$ , где  $L = PhC(O)CHC(O)Ph$  (I),  $X = Et_4N(II)$ ,  $Et_4NH_2(III)$ , пиперидин (IV) и в смешанном хелате  $EuL_3Phen$  ( $L = PhC(O)CHC(O)Me$ ) (V) при комнатной температуре не обнаружено [11] заметного эффекта Мессбауэра. Изомерные сдвиги для  $Eu_2O_3$  в (II)—(V) равны соответственно: —0,58; —0,60; —0,50 и —0,58 мм/сек и не зависят от температуры. Величины сдвигов подтверждают, что в образовании частично ковалентных связей соединений участвуют 5d-, 6s- и 6p-орбитали европия.

Данные по изомерным сдвигам в спектрах Мессбауэра ряда комплексов  $Eu(III)$  с N- и O-содержащими лигандами [10] выявляют следующую закономерность: координационные соединения с N-донорами характеризуются более низкими значениями сдвигов, чем соединения с O-донорами.

Особенный интерес представляют рентгеноспектральные и рентгеноэлектронные данные, связанные непосредственно с характеристиками, получаемыми из квантовохимических расчетов (коэффициентами МО и одноэлектронными энергиями). Особенности химической связи в соединениях р. з. э. хорошо проявляются в рентгеновских спектрах. В частности, переменная валентность атомов р. з. э. обусловлена возбуждением одного или

двух 4f-электронов в одно из  $pi$ -состояний с большей энергией с последующей компенсацией энергии возбуждения вследствие образования дополнительных химических связей. Различия в энергиях атомов р. з. э. с различным числом 4f-электронов в соединениях могут составлять величину порядка либо  $\approx 0,1$  эВ (случай I) либо  $\approx 0,1$  эВ и менее (случай II) [31]. В случае I все атомы р. з. э. в соединении (в зависимости от энергетического выигрыша) имеют конфигурацию либо  $4f^n$ , либо  $4f^{n-1}$ . Вследствие большого различия в распределении электронной плотности в атомах р. з. э. с указанными конфигурациями появления дырки во внутренней оболочке по-разному изменяет энергию конфигурации. В результате при энергетической близости начальных состояний в процессе поглощения рентгеновских фотонов атомами р. з. э. с различными конфигурациями конечные состояния будут отличаться существенно, что лежит в основе рентгеноспектрального метода определения числа 4f-электронов в атомах р. з. э. в соединениях.

В случае II состояние атома р. з. э. будет гибридным с конфигурацией  $4f^{n-x}n^x$ , с нецелым числом 4f-электронов на атоме ( $0 < x < 1$ ). обстоятельный анализ [31] показывает, что конечное состояние не может быть гибридным: оно будет соответствовать либо конфигурации  $4f^n$ , либо  $4f^{n-1}n^1$  с вероятностью, определяемой коэффициентом участия каждой конфигурации в гибридном состоянии. Указанная интерпретация ставит под сомнение точку зрения о сосуществовании в соединениях атомов р. з. э. в двух различных валентных состояниях.

Применение физических методов позволяет выявить возможность образования ковалентной связи в соединениях р. з. э. И хотя вклад ее в общую связь, как правило, является не очень значительным, даже небольшая доля ковалентной связи, если в ней принимают участие 4f-орбитали, может оказаться очень важной в исследовании химических свойств р. з. э.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Берсукер И. Б. Электронное строение и свойства координационных соединений. Л., 1976.
2. Ельяшев М. А. Спектры редких земель. М., 1953.
3. Freeman A. J., Watson R. E. — Prys. Rev., 127, 2058(1962).
4. Judd B. R. — Proc. Prys. Soc., 82, 847(1963).
5. Eisenstein I. — J. Chem. Prys., 23, 1, 142(1956).
6. Mahsic Z., Randic M. — Theoret. chim. acta, 7, 2, 253(1967).
7. Яцимирский К. Б. и др. Химия комплексных соединений редкоземельных элементов. Киев, 1966.
8. Jorgensen C. K. — Acta Chem. Scand., 9, 1, 116(1955).
9. Moeller T. — Rev. Sci., Ser. 1, Vol. 7, ed K. W. Bagnall. London, 275(1972).
10. Carty A. J., Varma H. B. — Mossbauer Effect. Methodol., vol. 7. New York — London, 167(1971).

11. Taragin M. F., Eisenstein J. C. — J. Inorg. Nucl. Chem., 35, 3815(1973).
12. Jorgensen C. K., Pappalardo P., Smidtke H. M. — J. Chem. Phys., 39(1963).
13. Axe J. D., Burns E. — Phys. Rev., 152, 331(1966).
14. Watson R. E., Freeman A. J. — Prys. Rev., 156, 251(1967).
15. Edmonds D. T. — Phys. Rev. Letters, 10, 129(1963).
16. Ghatikar M. N., Raychaudhuri A. K., Ray D. K. — Proc. Phys. Soc., 86, 1235(1965).
17. Segal E., Wallace W. E. — J. Solid. State Chem., 11, 203(1974).
18. Saxena K. M. S., Gulzazi M. — Canad. J. Phys., 47, 22, 2487(1969).
19. Vinod K., Chandra V. — Chem. Phys. Lett., 42, 561(1976).
20. Elles M., Newman D. — J. Chem. Phys., 47, 1986(1967).
21. Gurtis M., Newman D., Stedman G. — I. Chem. Phys., 50, 1077(1969).
22. Newman D., Stedman G. — J. Chem. Phys., 51, 3013(1969).
23. Литинский А. и др. — ЖСХ, 10, 1058(1969).
24. Корольков В. С., Маханек А. Г. К теоретическому исследованию спектроскопических свойств редкоземельных ионов. Минск, 1971.
25. Schaffer C. E. — Structure and Bonding, 2, p. 68—95 (1968).
26. Волков В. М. и др. — ЖСХ, 2, 331(1970).
27. Бандуркин Г. А., Джуринский Б. Ф. — ДАН, 168, 1315(1966).
28. Мартыненко Л. И. Дисс. на соиск. учен. степени докт. хим. наук. М., 1973.
29. Parker F. T., Kaplan M. — Phys. rev. B, Solid State, 8, 4318(1973).
30. Parker F. T., Kaplan M. — J. Chem. Phys., 60, 1928(1974).
31. Шуваев А. Т. и др. Изв. СО АН СССР, 9(249), вып. 4, (1975).

## Глава 4. ФТОРИДЫ ЛАНТАНОИДОВ

**Структура трифторидов лантаноидов.** Трифториды лантана, церия, празеодима и неодима имеют гексагональную слоистую решетку, принадлежащую к структурному типу тизонита [1]. Начиная с трифторида самария, трифториды р.з.э. кристаллизуются в ромбической сингонии и принадлежат к структурному типу цементита [2]. Граница устойчивости структур тизонита и ромбических трифторидов определяется отношением радиуса катиона к радиусу аниона  $r_{Ln^{3+}}/r_{F^-}$  и соответствует по данным [3] величине  $0,830 \pm 0,008$ .

Согласно данным Офтедала [4], симметрия тизонита принадлежит к пространственной группе  $D_{6h}^3 - P6_3/mst$ . Элементарная ячейка тизонитовой структуры содержит шесть формульных единиц ( $z=6$ ). 18 атомов фтора в ней расположены по трем структурно неэквивалентным позициям в отношении 12:4:2.

Шлитером [5] была предложена структура с пространственной группой  $D_{6h}^3 - P6_3/mst$  и с количеством формульных единиц в элементарной ячейке  $z=2$ . Результаты независимо проведенных работ [6, 7] хорошо согласуются между собой. Атомы лантана занимают положения, описанные в работе [4], но положения атомов фтора смещены по отношению к положениям в структуре Офтедала. Это смещение понижает симметрию структуры, которая, по данным [6, 7], принадлежит к пространственной группе  $P3c1 - D_{3d}^5$ . В ней каждый атом лантана окружен девятью атомами фтора, что дает нормальную для лантана ко-

ординацию, расположенными на расстояниях от 2,416 до 2,640 Å, в то время как в структуре Офтедала каждый пятый атом лантана был окружен на почти одинаковых расстояниях (2,36 Å) пятью атомами фтора по вершинам тригональной бипирамиды и еще шестью более далекими атомами, расположенными в вершинах тригональной призмы на расстоянии 2,70 Å.

По результатам дифракции нейтронов [8] трифторид лантана имеет гексамолекулярную гексагональную элементарную ячейку гексагонально-пирамидальной симметрии  $P6_3cm - C_{6v}^3$ .

Данные [9] по дифракции нейтронов дают для трифторида празеодима структуру с симметрией  $P3c1$ .

Трудности в определении деталей структуры с помощью дифракции рентгеновских лучей вызваны прежде всего низкой степенью рассеяния их фтором по сравнению с лантаном, тем более, что разница между структурами возникает при незначительном изменении позиций атомов фтора. В связи с этим для целей определения структуры использовались и другие методы, среди которых наибольшее число работ посвящено ЯМР. По результатам ЯМР Андерсон и Проктор [10, 11] предложили для трифторида лантана гексамолекулярную гексагональную элементарную ячейку с пространственной группой  $P6_3cm$ .

Анализ данных ЯМР  $F^{19}$  в парамагнитном трифториде церия привел автора [12] к выводу о принадлежности структуры его к пространственной группе  $P3c1 - D_{3d}^5$ . В ряде работ по ЯМР ядер  $F^{19}$  была отмечена необычно высокая для ионного кристалла подвижность атомов фтора в решетке трифторидов р.з.э. тизонитового типа при комнатной температуре [12—17].

В работе [18] исследовалась зависимость спектра ЯМР  $F^{19}$  оптически чистых монокристаллов трифторидов церия, празеодима и неодима от угла их вращения вокруг оси третьего порядка, перпендикулярной внешнему магнитному полю. Анализ этой зависимости спектра и отношений интенсивностей полос поглощения, привел авторов [18] к выводу, что эти трифториды имеют симметрию дигексагонально-дипирамидального типа с числом формульных единиц в ячейке  $z=6$ . Окончательный выбор пространственной группы был сделан на основании вычисления величин локальных полей для различных структурных моделей и сравнения получающихся угловых зависимостей спектров ЯМР с экспериментальными. Таким путем в результате было выяснено, что симметрия изученных трифторидов принадлежит к пространственной группе  $P6_3/mst - D_{6h}^3$ .

18 атомов фтора расположены по трем структурно неэквивалентным позициям в отношении 12:4:2. Так как 12 структурно эквивалентных атомов фтора распределены по 24 кратным позициям типа  $II$ , то из полученных угловых зависимостей для трифторидов празеодима и неодима можно предполагать, что имеется статистическое распределение 12 атомов по 24 позициям, это подтверждается также необычно высокой подвижностью атомов фтора [12—17]. Статистическое разупорядочение атомов фтора в структуре трифторидов р.з.э. тизонитового типа, очевидно, и является причиной противоречивости результатов рентгено-структурных исследований. Проекция ячейки тизонито-

вой структуры на плоскость, перпендикулярную оси третьего порядка, по данным работ [4, 5, 7] приведены на рис. 4.1.

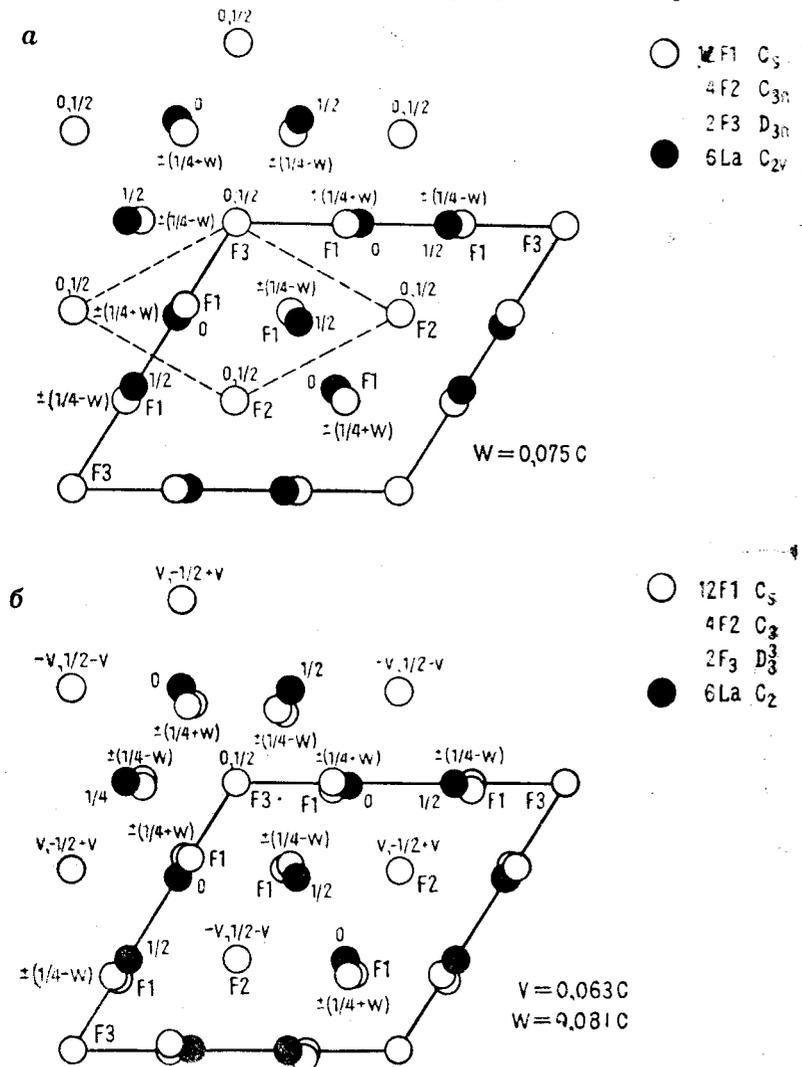


Рис. 4.1. а) проекция гексамолекулярной элементарной ячейки Офгдала [4] на плоскость, перпендикулярную оси  $z$ . Штриховыми линиями на рисунке показана бимолекулярная ячейка Шлитера [5].

б) проекция гексамолекулярной ячейки Мансмана [5], Залкина, Темплетона и Хопкинса [6]. В верхней части рисунков указана точечная симметрия атомов фтора и лантана

В работе Залкина и Темплетона [19] было проведено рентгеноструктурное исследование трифторида иттрия. Как оно показало, трифторид иттрия принадлежит к пространственной группе симметрии  $R\bar{3}m - D_{2h}^{16}$  с числом формульных единиц в элементарной ячейке  $z = 4$ . Рентгенограммы порошков свидетельствуют о том, что трифториды лантаноидов от самария до лютеция изоструктурны трифториду иттрия, и авторы [19] причислили их к структурному типу трифторида иттрия.

Буквецкий и Гарашина [2] провели рентгеноструктурное исследование монокристаллов трифторидов самария, гольмия и иттербия. Как показал проведенный ими кристаллохимический анализ, ромбические трифториды лантаноидов, а также прототип этого ряда трифторид иттрия изоструктурны цементиту. Основу структур трифторидов самария, гольмия и иттербия, как и цементита, составляют искаженные тригональные призмы из атомов фтора (см. рис. 4.2). Эти призмы, сочленяясь по ребрам, составляют зигзагообразные цепочки, вытянутые вдоль оси  $[100]$ . Цепочки, объединяясь вершинами полэдров, образуют четырехчленные кольца, перпендикулярные направлению  $[010]$ .

Особенности рассматриваемого структурного типа создают

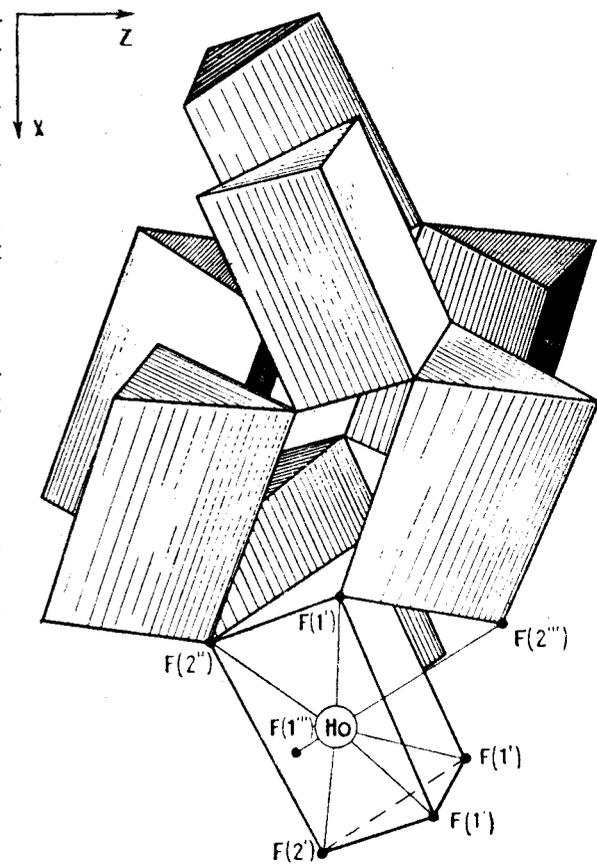


Рис. 4.2. Проекция структуры  $HoF_3$  вдоль оси  $010$

Межатомные расстояния в структурах  $\text{SmF}_3$ ,  $\text{HoF}_3$  и  $\text{YbF}_3$ 

Расстояние	Кратность расстояния	$\text{SmF}_3$	$\text{HoF}_3$	$\text{YbF}_3$
$\text{Ln}-\text{F}(1')$	Расстояния в тригональ-	2,36	2,28	2,27
$\text{Ln}-\text{F}(1'')$	ной призме	2,39	2,31	2,27
$\text{Ln}-\text{F}(2')$		2,39	2,30	2,22
$\text{Ln}-\text{F}(2'')$		1	2,37	2,32
— среднее		—	2,38	2,30
$\text{Ln}-\text{F}(1''')$	Расстояние за предела-	2,37	2,31	2,27
$\text{Ln}-\text{F}(2''')$	ми призмы	1	2,49	2,50
$\text{F}(1'')-\text{F}(1''')$	»	2	2,58	2,51
$\text{F}(1')-\text{F}(1')$	»	2	2,59	2,53
$\text{F}(1')-\text{F}(2')$	»	2	2,62	2,57
$\text{F}(1''')-\text{F}(1')$	»	2	2,65	2,60
$\text{F}(1'')-\text{F}(2''')$	»	2	2,62	2,57
$\text{F}(2''')-\text{F}(1')$	»	2	2,83	2,78
$\text{F}(2'')-\text{F}(1'')$	»	2	2,85	2,80
$\text{F}(2'')-\text{F}(1''')$	»	2	2,91	2,71
$\text{F}(2')-\text{F}(1''')$	»	2	3,07	2,87
$\text{F}(1')-\text{F}(1'')$	»	2	3,56	3,28
$\text{F}(2'')-\text{F}(2'')$	»	1	3,67	3,38
$\text{Ln}-\text{Ln}$	в цепочках	—	3,73	3,56
$\text{Ln}-\text{Ln}$	между слоями	—	3,39	3,80

воженные в различной степени гидратированные трифториды теряют способность гидратироваться до исходного состояния [35], а обезвоженные и прокаленные в токе фтористого водорода при температурах 700—800°, они теряют эту способность полностью [37]. Для образования гидратированных трифторидов необходима достаточно высокая концентрация воды. Методом изотермической растворимости авторы [38] показали, что при высоких концентрациях порядка 55% HF в растворе образуются безводные трифториды. Растворением металлов в плавиковой кислоте состава  $\text{HF} \cdot 1,16\text{H}_2\text{O}$  авторы [39] получили безводные трифториды лантана и неодима.

Гидратированные трифториды р.з.э. и иттрия имеют кристаллическую структуру такую же, как и у безводных трифторидов [27, 40, 41], лишь трифториды самария и европия, которые в безводном состоянии изоструктурны трифториду иттрия, в гидратированном — принадлежат к структурному типу тизонита [3, 19, 40]. Авторам [42] при взаимодействии дифторида ксенона

возможность изменения координационного числа катиона от 9 у  $\text{LnF}_3$  до 6 у  $\text{Fe}_3\text{C}$  с уменьшением его ионного радиуса и объясняют особенности зависимости параметров решетки трифторидов от атомного номера в ряду от самария до лютетия. Координаты базисных атомов, расстояния между атомами лантаноида и фтора приведены в табл. 4.1 и 4.2.

Таблица 4.1

Координаты базисных атомов в структурах ромбических  $\text{LnF}_3$ 

Трифторид	Атом	x	y	z
$\text{SmF}_3$	Sm	0,36608(4)	0,25	0,06192(7)
	F (1)	0,1650(5)	0,0660(4)	0,3906(7)
	F (2)	0,0205(7)	0,25	0,923(1)
$\text{HoF}_3$	Ho	0,36790(4)	0,25	0,06135(8)
	F (1)	0,1662(6)	0,0645(6)	0,3797(9)
	F (2)	0,0224(9)	0,25	0,914(1)
$\text{YbF}_3$	Yb	0,36724(3)	0,25	0,05376(5)
	F (1)	0,1646(4)	0,0633(4)	0,3675(7)
	F (2)	0,0269(7)	0,25	0,901(1)

Ромбические трифториды от самария до гольмия переходят при высоких температурах в гексагональные—тизонитового типа [20]. Трифториды эрбия—лютеция и иттрия претерпевают фазовое превращение с образованием структуры типа  $\alpha\text{-UO}_3$ , тригональной сингонии, пространственная группа  $\text{C}_{3\text{ml}}-\text{D}_{3\text{d}}^5$ ,  $z=1$ , координационное число иона лантаноида—8 [21]. Температуры фазовых переходов по данным работ [22—23] приведены в табл. 4.2. Сводка параметров элементарных ячеек, молярных объемов и рентгенографических плотностей полиморфных модификаций трифторидов лантаноидов приведена в табл. 4.3 [24].

Гидратированные трифториды р.з.э., выпадающие в осадок при добавлении растворимых фторидов или плавиковой кислоты к растворам, содержащим ионы трехвалентных лантаноидов и иттрия, имеют некоторые особенности, отличающие их от безводных трифторидов. Исследователи, занимавшиеся изучением этих фторидов [25—34], указывают на большое колебание содержания воды в них, которое зависит, в частности, от условий их получения. Гидратированные фториды обладают большей реакционной способностью, нежели безводные. Это проявляется, например, в том, что взаимодействие безводных трифторидов с раствором состава  $\text{HCl} \cdot 0,02\text{H}_3\text{BO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  происходит с гораздо меньшей скоростью, чем гидратированных [35, 36]. Обез-

Кристаллографические характеристики трифторидов р.з.э. и итрия

Трифторид	Структурный тип LaF <sub>3</sub>			Структурный тип β — UF <sub>3</sub> (Fe <sub>3</sub> C)			Структурный тип α — UO <sub>3</sub> (α — IF <sub>3</sub> )												
	Параметры ячейки			Параметры ячейки			Параметры ячейки												
	a	b	c	a	b	c	a	b	c										
LaF <sub>3</sub>	7,186	7,352	54,79	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
CeF <sub>3</sub>	7,125	7,292	53,43	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
PrF <sub>3</sub>	7,078	7,239	52,34	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
NdF <sub>3</sub>	7,030	7,200	51,36	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
PmF <sub>3</sub>	6,970	7,190	50,41	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
SmF <sub>3</sub>	6,962	7,128	49,87	6,669	7,059	4,405	6,664	6,64	6,64	6,64	6,64	6,64	6,64	6,64	6,64	6,64	6,64	6,64	6,64
EuF <sub>3</sub>	6,940	7,100	49,35	6,622	7,019	4,396	6,79	6,79	6,79	6,79	6,79	6,79	6,79	6,79	6,79	6,79	6,79	6,79	6,79
CdF <sub>3</sub>	6,890	7,076	48,48	6,570	6,984	4,393	7,06	7,06	7,06	7,06	7,06	7,06	7,06	7,06	7,06	7,06	7,06	7,06	7,06
TbF <sub>3</sub>	6,865	7,026	47,79	6,513	6,949	4,384	7,23	7,23	7,23	7,23	7,23	7,23	7,23	7,23	7,23	7,23	7,23	7,23	7,23
DyF <sub>3</sub>	6,836	7,009	47,27	6,460	6,906	4,376	7,47	7,47	7,47	7,47	7,47	7,47	7,47	7,47	7,47	7,47	7,47	7,47	7,47
HoF <sub>3</sub>	6,802	6,961	46,42	6,404	6,875	4,379	7,64	7,64	7,64	7,64	7,64	7,64	7,64	7,64	7,64	7,64	7,64	7,64	7,64
ErF <sub>3</sub>	—	—	—	6,354	6,846	4,380	7,82	7,82	7,82	7,82	7,82	7,82	7,82	7,82	7,82	7,82	7,82	7,82	7,82
TmF <sub>3</sub>	—	—	—	6,283	6,811	4,408	7,95	7,95	7,95	7,95	7,95	7,95	7,95	7,95	7,95	7,95	7,95	7,95	7,95
YbF <sub>3</sub>	—	—	—	6,216	6,786	4,434	8,17	8,17	8,17	8,17	8,17	8,17	8,17	8,17	8,17	8,17	8,17	8,17	8,17
LuF <sub>3</sub>	—	—	—	6,145	6,761	4,472	8,29	8,29	8,29	8,29	8,29	8,29	8,29	8,29	8,29	8,29	8,29	8,29	8,29
YF <sub>3</sub>	—	—	—	6,367	6,859	4,394	5,05	5,05	5,05	5,05	5,05	5,05	5,05	5,05	5,05	5,05	5,05	5,05	5,05

с гидратированным фторидом тербия удалось получить трифторид тербия, имеющий необычную для него при комнатной температуре гексагональную структуру. При нагревании эти трифториды претерпевают необратимое превращение при температурах ниже температур полиморфного перехода. По данным Грайса и Петцеля [3], эти превращения происходят при 50° для трифторида европия и при 250° для трифторида самария. Для трифторида европия авторы [43] наблюдали необратимое превращение при 200°.

Особенностью рентгенограмм, содержащих воду трифторидов, является отсутствие некоторых слабых рефлексов, более широкие и менее интенсивные линии [40, 41, 44], причем выдерживание осажденных трифторидов под раствором на кипящей водяной бане ведет к уменьшению содержания воды и улучшению кристаллической структуры. Это происходит также и при обезвоживании гидратированных фторидов в вакууме или инертной атмосфере. Присутствие воды в трифторидах существенно (не более чем на 0,07 Å) не отражается на параметрах элементарной ячейки и ее объеме. Плотности и показатели преломления содержащих воду трифторидов имеют более низкие значения, чем у соответствующих безводных соединений [25, 40, 41]. Размеры элементарной ячейки и рефрактометрические данные по результатам работы [40] приведены в табл. 4.4.

Таблица 4.4

Параметры элементарной ячейки и рефрактометрические данные для гидратированных и безводных трифторидов лантаноидов

Соединение	a, Å	c, Å	Объем элем. ячейки, Å <sup>3</sup>	Плотн. г/см <sup>3</sup>	Показ. преломл. n <sub>р</sub>	Мол. объем, см <sup>3</sup>	Мол. ре- фракция, см <sup>3</sup>	Мол. своб. объем, см <sup>3</sup>
LaF <sub>3</sub>	7,168	7,352	328,8	5,94	1,600	33,00	11,30	21,70
LaF <sub>3</sub> ·0,5H <sub>2</sub> O	7,19	7,35	329,1	5,00	1,564	40,98	13,32	27,66
PrF <sub>3</sub>	7,075	7,238	313,7	6,14	1,616	31,49	10,90	20,59
PrF <sub>3</sub> ·0,4H <sub>2</sub> O	7,06	7,24	312,5	5,30	1,570	38,70	12,70	26,00
NdF <sub>3</sub>	7,030	7,200	308,0	6,506	1,625	30,93	10,70	20,21
NdF <sub>3</sub> ·0,5H <sub>2</sub> O	7,03	7,20	308,2	4,98	1,566	42,22	13,77	28,45
SmF <sub>3</sub>	6,956	7,120	298,2	6,93	1,64*	29,92	10,78	19,14
SmF <sub>3</sub> ·0,5H <sub>2</sub> O	6,95	7,11	297,4	5,35	1,570	37,63	12,35	25,28

\* Показатель преломления гексагональной модификации SmF<sub>3</sub> был вычислен экстраполяцией.

Как следует из табл. 4.4, молярный свободный объем в содержащих воду образцах несколько увеличивается, хотя расчет этой величины, по словам авторов [40], был довольно приближенным.

В ИК-спектрах гидратированных трифторидов [25, 37, 44, 45] присутствуют полосы поглощения, соответствующие валентным колебаниям связи O—H ( $3200\text{--}3700\text{ см}^{-1}$ ) и деформационным колебаниям воды ( $1640\text{ см}^{-1}$ ). В области  $400\text{--}500\text{ см}^{-1}$  зафиксирована интенсивная и часто сложная полоса, отвечающая валентным колебаниям Ln—F. Полосы поглощения в области валентных колебаний связи O—H уширены и сдвинуты в сторону больших длин волн, что является характерным признаком водородной связи.

В работах Лукьянычева, Батуриной и Малючкова [37, 46] исследовался ядерный магнитный резонанс ядер  $F^{19}$  в гидратированных и безводных трифторидах лантаноидов цериевой подгруппы. Как показали эти исследования, в спектрах ЯМР  $F^{19}$  гидратированных трифторидов, снятых при комнатной температуре, присутствует центральная узкая составляющая, которой нет в спектрах безводных трифторидов и которая исчезает при низких температурах ( $-130^\circ$ ). Эта составляющая отвечает атомам фтора, обладающим повышенной подвижностью. Спектры ЯМР протонов для гидратированных трифторидов [37] резко сужаются при  $22^\circ$  по сравнению со спектрами при  $-130^\circ$ , что дает право предполагать наличие не только вращательных, но и поступательных степеней свободы у молекул воды, то есть молекулярной диффузии в кристаллической решетке. Корреляция подвижности воды и части атомов фтора (по оценке авторов [37] около 10% в  $LaF_3$ ) объясняется наличием в гидратированных трифторидах водородной связи типа  $F\cdots H-O$ .

Термограммы и термогравитограммы обезвоживания [25, 26, 37, 38, 40, 41, 44] свидетельствуют о том, что гидратированные трифториды теряют воду непрерывно по типу твердого раствора (на термогравиметрических кривых отсутствуют площадки, характерные для фаз определенного состава, иногда присутствуют только перегибы). Нагревание гидратированных трифторидов сопровождается вначале обширным эндоэффектом, связанным с потерей воды (с максимумом при  $\sim 150^\circ$ ) и далее—экзоэффектом (при температурах  $300\text{--}350^\circ$ ), который связан с упорядочением кристаллической структуры, поскольку обезвоженные образцы обладают более высокими коэффициентами преломления, на снятых с них рентгенограммах более высокая интенсивность линий, а ИК-спектры показывают уменьшение интенсивности полосы поглощения, отвечающей связи Ln—F.

Наличие перегибов на термогравитограммах, присутствие нескольких эндоэффектов на некоторых термограммах, а также несколько слабо выраженных максимумов в области поглощения O—H связи на ИК-спектрограммах свидетельствуют о неэквивалентности молекул воды, образующих связи различной прочности.

Все эти характерные особенности гидратированных трифторидов свидетельствуют о том, что вода в них не занимает фиксированных положений в кристаллической решетке трифторида, не занимает она и пустот кристаллической структуры, поскольку это повлекло бы за собой увеличение плотности и изменение параметров элементарной ячейки [37, 40]. Скорее всего вода располагается в дефектах кристаллической структуры трифторидов: в вакансиях—анионных и катионных, дислокациях, микрокавернах, закрытых трещинах, она может также сорбироваться на поверхности образующегося осадка, размеры частиц которого, судя по диффузности линий рентгенограмм, располагаются в интервале  $50\text{--}500\text{ \AA}$  [47]. Водородная связь  $F\cdots H-O$  может вызывать в структуре трифторида сильные статистические искажения, что сопровождается повышением его реакционной способности. Образованию такой богатой энергией формы трифторида, стабилизируемой водородными связями с захватываемой водой, способствуют неравновесные условия формирования осадка. Монокристаллические образцы трифторида лантана, выращенные при  $220^\circ$  в гидротермальных условиях, были безводными [5].

**Структура дифторидов р.з.э.** Дифториды р.з.э. кристаллизуются в структурном типе флюорита, пространственная группа  $Fm\bar{3}m$ ,  $z=4$  [48]. Каждый атом лантана координирован восемью атомами фтора по вершинам куба. При давлении 114 кбар и температуре  $405^\circ$   $EuF_2$  приобретает ромбическую структуру  $EuCl_2$ , в которой катион координирован девятью атомами фтора [49].

Цвет дифторидов в различных работах указывается различным: для самария от красного до черного, для иттербия от темно-зеленого до цвета охры, у европия от бледновато-желтого до светло-желтого. Как показали последующие исследования [50], цвет дифторидов меняется из-за вариаций в их составе. Дифториды лантаноидов, подобно флюориту, в зависимости от температуры синтеза образуют с трифторидами твердые растворы с несколько варьирующимися границами для богатой фтором фазы [50]. Для  $EuF_2$  область существования твердых растворов простирается в пределах от 2,00 до 2,15 г-атомов фтора на г-атом европия [43], у  $YbF_2$ —от 2,000 до 2,191 [50] и у  $SmF_2$ —от

2,00 до 2,17 [51]. Внедрение ионов трехвалентных р. з. э. [52] сопровождается изменением параметра решетки в соответствии с уравнениями:  $a = -0,0768x + 5,7529$  для  $\text{YbF}_x$  [50],  $a = -0,1794x + 6,2298$  для  $\text{SmF}_x$  [51],  $a = -0,2010 + 6,2443$  для  $\text{EuF}_x$  [53]. Цвет дифторидов определенного состава, параметры их решеток, а также температуры плавления по данным [56, 55] приведены в табл. 4.5.

Таблица 4.5

Параметры решетки и температуры плавления дифторидов лантаноидов

Состав	Цвет	a, Å	Температура плав., К
$\text{EuF}_{2,000 \pm 0,020}$	светло-желтый	$5,8423 \pm 0,0010$	1689
$\text{SmF}_{2,000 \pm 0,015}$	черный	$5,8710 \pm 0,0005$	1698, 1690
$\text{YbF}_{2,000 \pm 0,005}$	светло-зеленый	5,5993 (1)	1680, 1680

**Структура тетрафторидов лантаноидов.** В настоящее время известны тетрафториды трех редкоземельных элементов: церия, празеодима и тербия. Все три тетрафторида имеют моноклинную структуру безводного тетрафторида урана [57—59], в которой атомы металла координированы восьмью атомами фтора, расположенными в вершинах слегка искаженной квадратной антипризмы [60]. Симметрия их принадлежит к пространственной группе  $C2/c$ ,  $z = 1/2$ . Параметры элементарных ячеек этих тетрафторидов приведены в табл. 4.6.

Таблица 4.6

Параметры элементарных ячеек тетрафторидов р. з. э.

Тетрафторид	a, Å	b, Å	c, Å	$\beta$ , град	Ссылка
$\text{CeF}_4$	12,58	10,58	8,28	126	[57]
$\text{PrF}_4$	12,27	10,19	7,96	126,5	[58]
$\text{TbF}_4$	12,10	10,30	7,90	126	[59]

Растворением двуокиси церия в избытке плавиковой кислоты можно получить гидратированный тетрафторид составов  $\text{CeF}_4 \cdot 1,08\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CeF}_4 \cdot 0,93\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CeF}_4 \cdot 0,79\text{H}_2\text{O}$  в зависимости от

концентрации фтористого водорода. Дегидратация  $\text{CeF}_4 \cdot 1,08\text{H}_2\text{O}$  в вакууме при  $200^\circ$  приводит к образованию частично обезвоженного продукта состава  $\text{CeF}_4 \cdot 0,32\text{H}_2\text{O}$  без заметного изменения структуры [61]. Полного обезвоживания в этой работе достичь не удалось из-за разложения тетрафторида. Гидратированный тетрафторид церия переходит в безводный при взаимодействии с жидким фтористым водородом [62, 63]. По результатам, полученным авторами настоящей книги, при осаждении 40% раствором плавиковой кислоты из растворов сульфата четырехвалентного церия выпадает кристаллогидрат тетрафторида церия, изоструктурный кубическому кристаллогидрату тетрафторида урана, который, как известно, представляет собой фазу переменного состава  $\text{UF}_4 (0,5—1,5)\text{H}_2\text{O}$  [64]. Разброс в оценках содержания воды в гидратированном тетрафториде церия (по нашим данным 1,2—1,4 моля  $\text{H}_2\text{O}$  на моль соли, 0,79—1,08—по данным [61], 0,6—по данным [62], 0,7 моля  $\text{H}_2\text{O}$  на моль соли по сведениям [65] и 1,0 по данным [66]) можно объяснить, если допустить существование фаз переменного состава или наличие нескольких кристаллогидратов, как это имеет место у тетрафторида урана.

По результатам работы [67], безводный тетрафторид тербия способен гидратироваться как жидкой водой, так и ее парами, давая гидратированный тетрафторид состава  $\text{TbF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , обладающий структурой более низкой симметрии, чем гексагональная.

**Термодинамика трифторидов лантаноидов.** Наиболее прямым методом получения энтальпий образования трифторидов лантаноидов является метод фторной бомбовой калориметрии. Этим методом были определены энтальпии образования трифторидов самария [68], гадолиния, иттербия [69] и иттрия [70]. В монографии [71] со ссылкой на частное сообщение Хаббарда приводятся также определенные методом фторной калориметрии значения энтальпий образования трифторидов лантана, неодима, гольмия и эрбия. Эти результаты до сих пор не опубликованы и детали проведенных измерений не известны. Все значения энтальпий образования трифторидов р. з. э., определенные методом фторной калориметрии, приведены в первой колонке табл. 4.7. Во второй колонке этой таблицы приведены значения энтальпий образования трифторидов р. з. э., полученные расчетом по энтальпиям взаимодействия металлов с растворами плавиковой кислоты или смесями растворов плавиковой и соляной кислот. В наиболее общем случае, когда образуется гидратированный трифторид, энтальпию образования безводного трифторида можно рассчитать по циклу:

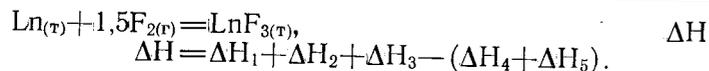
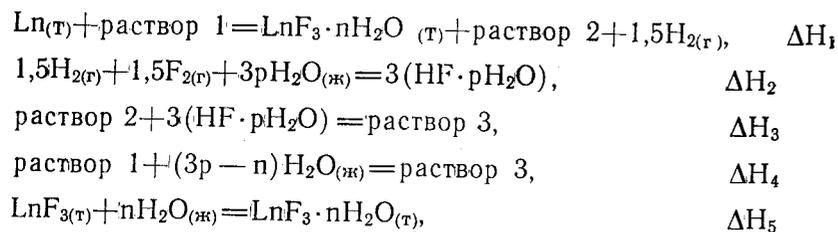


Таблица 4.7

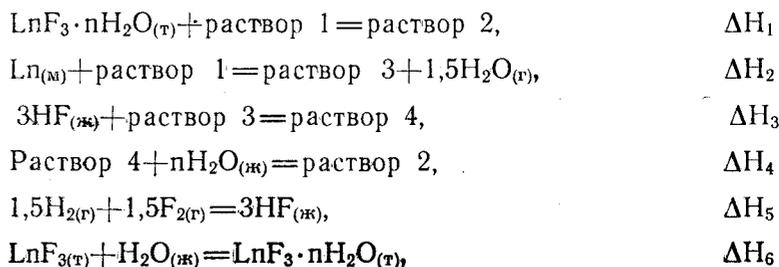
Стандартные энтальпии образования трифторидов лантаноидов,  
 $-\Delta H_f^{\circ}{}_{298,15}$ , ккал/моль

Трифторид	Калориметрические измерения при 298,15 К				Высокотемпер. равновесие	Метод ЭДС с тверд. электролитом
	Фторная бомбовая калориметрия	Растворение Ln (м) в HF-содержащих растворах	Растворение Ln (м) и LnF <sub>3</sub> в смеси HCl и H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	Растворение LnCl <sub>3</sub> в смеси HCl и H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>		
LaF <sub>3</sub>	419,01	408,1±0,5	408,2±0,2	425,0±0,5	405	413,9±1,2
CeF <sub>3</sub>	—	—	404,2±1,4	420,5±0,5	—	414,1±1,0
PrF <sub>3</sub>	—	402,4±0,6	404,8±0,6	417,1±0,5	401	409,2±1,2
NdF <sub>3</sub>	395,8	394,5±1,1	401,2±0,4	420,2±0,5	395	409,4±1,0
SmF <sub>3</sub>	398,9±1,1	399,2±0,25	402,0±1,1	416,8±0,5	—	—
EuF <sub>3</sub>	—	372,3±1,1	—	—	—	—
GdF <sub>3</sub>	406,0±1,7	—	—	—	—	—
TbF <sub>3</sub>	—	388,0±0,9	393,9±1,2	—	389	409,5±1,0
DyF <sub>3</sub>	—	392,0±1,1	398,4±0,8	—	—	408,2±1,2
HoF <sub>3</sub>	407,7	—	—	—	—	411,0±1,5
ErF <sub>3</sub>	409,3	—	—	—	—	409,7±1,5
TuF <sub>3</sub>	—	—	—	—	—	411,7±1,5
YbF <sub>3</sub>	375,2±1,7	—	—	—	378	—
LuF <sub>3</sub>	—	—	—	—	—	—
YF <sub>3</sub>	410,7±0,8	—	—	—	—	406,5±1,2

Если при этом образуется безводный фторид и раствор 1 будет состоять только из плавиковой кислоты, число реакций в цикле сократится до двух. Этим путем были получены энтальпии образования трифторидов празеодима [72], неодима [39], самария [73] (в таблице приведено значение, пересчитанное с учетом новых данных по энтальпиям образования фтористого водорода и растворов плавиковой кислоты [74]), европия [75],

тербия и диспрозия [76, 77]. В таблице приведено также значение стандартной энтальпии образования трифторида лантана, переопределенное авторами настоящей книги, так как при первоначальном определении была допущена значительная систематическая ошибка.

В третьей колонке табл. 4.7 приводятся значения стандартных энтальпий образования трифторидов лантана, церия и неодима, определенные авторами книги, празеодима [72], самария, тербия и диспрозия [77]. Эти величины рассчитывались по энтальпиям растворения гидратированных трифторидов р.з.э. и металлов в растворе состава HCl·0,02H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O по следующему термохимическому циклу:



$$\Delta H = \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5 - (\Delta H_1 + \Delta H_6).$$

В четвертой колонке приведены значения энтальпий образования трифторидов лантана, церия, празеодима, неодима [78] и самария, определенные авторами книги, рассчитанные по энтальпиям растворения гидратированных трифторидов и трихлоридов в растворе состава HCl·0,02H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>·3,33H<sub>2</sub>O. Эти величины рассчитывались по весьма громоздкому термохимическому циклу. В табл. 4.7 приведены значения, пересчитанные с учетом новых данных по энтальпиям образования ионов р.з.э. [79], а также энтальпиям образования фтористого водорода [74]. Этот пересчет уменьшил результаты [78] на 2—7 ккал/моль.

В пятой колонке приведены значения энтальпий образования из работ Поляченка [80, 81], рассчитанные с привлечением литературных данных по константе равновесия реакции между жидкими трихлоридами лантаноидов и жидким же трифторидом алюминия. Погрешность этих значений оценивается автором в ±5—7 ккал/моль.

В последней колонке приведены значения стандартных эн-

Свободные энергии образования трифторидов лантаноидов

Реакция	$\Delta G_f^0$ (Т, К), ккал/моль $\cdot 10^{-3}$	Температ. интервал, К	Ссылка
$\text{La} + 1,5\text{F}_2 = \text{LaF}_3$	$\Delta G_f^0 = -411,38 + 57,46$	745—810	[83]
$\text{Ce} + 1,5\text{F}_2 = \text{CeF}_3$	$\Delta G_f^0 = -410,80 + 56,74$	850—970	[84]
$\text{Pr} + 1,5\text{F}_2 = \text{PrF}_3$	$\Delta G_f^0 = -405,73 + 56,53$	708—792	[83]
$\text{Nd} + 1,5\text{F}_2 = \text{NdF}_3$	$\Delta G_f^0 = -406,67 + 57,63$	830—970	[84]
»	$\Delta G_f^0 = -405 + 52,71$	806—1252	[88]
$\text{Gd} + 1,5\text{F}_2 = \text{GdF}_3$	$\Delta G_f^0 = -406,70 + 58,68$	870—1010	[84]
»	$\Delta G_f^0 = -402 + 50,77$	991—1174	[88]
$\text{Tb} + 1,5\text{F}_2 = \text{TbF}_3$	$\Delta G_f^0 = -404,7 + 57,51$	930—1010	[84]
$\text{Dy} + 1,5\text{F}_2 = \text{DyF}_3$	$\Delta G_{1000}^0 = -348,6$	—	[85]
»	$\Delta H_{900-1100}^0 = -406,7$	—	
»	$\Delta G_f^0 = -400,5 + 48,42$	969—1151	[88]
$\text{Ho} + 1,5\text{F}_2 = \text{HoF}_3$	$\Delta G_{1000}^0 = -349,0$	—	
»	$\Delta H_{900-1000}^0 = -406,6$	—	[85]
$\text{Er} + 1,5\text{F}_2 = \text{ErF}_3$	$\Delta G_{1000}^0 = -348,7$	—	
»	$\Delta H_{900-1100}^0 = -405,6$	—	[85]
»	$\Delta G_f^0 = -397,5 + 45,66$	969,5—1167	[88]
$\text{Lu} + 1,5\text{F}_2 = \text{LuF}_3$	$\Delta G_f^0 = -403,53 + 57,54$	970—1020	[84]
$\beta\text{-LuF}_3$	$\Delta G_f^0 = -394,5 + 44,89$	939—1144	[88]
$\alpha\text{-LuF}_3$	$\Delta G_f^0 = -387 + 37,08$	726—918	[88]
$\text{Y} + 1,5\text{F}_2 = \text{YF}_3$	$\Delta G_f^0 = -413,51 + 59,96$	730—810	[83]
»	$\Delta G_f^0 = -406,5 + 48,71$	905—1180	[88]

неодима, неодима, гадолиния, диспрозия и иттербия измерялась вплоть до 1300 К, но ниже температур полиморфных превращений и плавления. Наиболее полная работа по исследованию высокотемпературной термодинамики трифторидов р.з.э. была проведена Спеддингом с сотрудниками [22, 23], как и в вышеупо-

тальпий образования, заимствованные из справочника [82] и полученные методом ЭДС с твердым электролитом—F<sup>-</sup>—анионным проводником, которым служил монокристалл фторида кальция, Резухиной и сотрудниками [83—87] при температурах порядка 700—1000 К. К стандартной температуре полученные энтальпии образования были приведены с использованием литературных данных.

В этих работах были определены из ЭДС элементов Ln, LnF<sub>3</sub>/CaF<sub>2</sub>/Mg, MgF<sub>2</sub> и La, LaF<sub>3</sub>/CaF<sub>2</sub>/Ln, LnF<sub>3</sub> температурные зависимости свободных энергий образования большинства трифторидов р.з.э. Эти зависимости приведены в табл. 4.8. В этой же таблице приведены данные Скелтона [88], полученные из измерений ЭДС элемента Ni, NiF<sub>2</sub>/CaF<sub>2</sub>/Ln, LnF<sub>3</sub>. Разница в свободных энергиях трифторидов неодима, гадолиния и лутеция, вычисленные по данным Резухиной и Скелтона, не превышает 1,8 ккал/моль LnF<sub>3</sub>, что находится в пределах экспериментальной ошибки работы [88]. Экспериментальных данных для трифторидов самария, иттербия, европия и тулия не получено из-за экспериментальных трудностей, связанных с летучестью металлов и образованием непрерывного ряда твердых растворов: трифторид—дифторид. Величины  $-\Delta H_{f,960-1100}^{\pm 2}$  и  $-\Delta G_{f,1000}^{\pm 0,8}$  для них были вычислены экстраполяцией и они соответственно равны 406,6 и 394,0 для SmF<sub>3</sub>; 406,3 и 348,7 для EuF<sub>3</sub>; 404,6 и 347,0 для TmF<sub>3</sub>; 404,4 и 346,8 для YbF<sub>3</sub> [85].

Представляют интерес попытки рассчитать свободную энергию образования трифторидов лантаноидов по произведению растворимости безводных монокристаллических образцов.  $\text{PR} = 10^{-29} \text{LaF}_3$ , заимствованное у Франта и Росса [89], приводит к значению  $\Delta G_{f,298}^0 = -403$  ккал/моль [90]. Значение  $\text{PR} = 10^{-24}$ , определенное в работе Бауманн [91], ведет к величине  $\Delta G_{f,298}^0 = -396$  ккал/моль [90], что на килокалорию отличается от значения, полученного из данных Резухиной с сотрудниками. Низкотемпературные теплоемкости были опубликованы только для двух трифторидов: для трифторида лантана в области 5—350 К [92] и трифторида церия в области 5—300 К [93]. Рассчитанные из этих теплоемкостей абсолютные энтропии соответственно равны:  $S_{98,15}^0 = 25,57 \pm 0,03$  кал/Кмоль LaF<sub>3</sub> и  $27,54 \pm 0,10$  кал/Кмоль CeF<sub>3</sub>. В работе [92] сообщается, что авторами измерены также теплоемкости трифторидов празеодима и неодима в температурной области 5—350 К, которые будут опубликованы отдельно.

В работе [92] также была измерена высокотемпературная энтальпия трифторида церия в области 298—1477 К. В работе [94] высокотемпературная энтальпия трифторидов церия, пра-

мянутых работах, калориметрическим методом смешения. В работах [22, 23] были определены не только высокотемпературные теплоемкости, составляющие энтальпии, энтропии и приведенного термодинамического потенциала вплоть до 1900 К, но и температуры и энтальпии полиморфных превращений и плавления для всех трифторидов р.з.э. за исключением трифторида прометия. Эти величины приведены в табл. 4.9, коэффициенты интерполяционных уравнений зависимости энтальпии от температуры — в табл. 4.10.

Таблица 4.9

Температуры, энтальпии и энтропии фазовых переходов трифторидов р.з.э.

Трифторид	Полиморфное превращение			Плавление		
	Температура, К	$\Delta H$ превращения, ккал/моль	$\Delta S$ превращения, кал/кмоль	Температура, К	$\Delta H$ плавления, ккал/моль	$\Delta S$ плавления, кал/кмоль
LaF <sub>3</sub>	—	—	—	1766	12009±100	6,80±0,1
CeF <sub>3</sub>	—	—	—	1705	13990±100	8,21±0,1
PrF <sub>3</sub>	—	—	—	1672	13699±100	8,19±0,1
NdF <sub>3</sub>	—	—	—	1650	13075±100	7,92±0,1
SmF <sub>3</sub>	763	467±100	0,61±0,1	1573	12540±100	7,97±0,1
EuF <sub>3</sub>	920	1581±100	1,66±0,1	(1535)	(11500)	(7,5)
GdF <sub>3</sub>	1348	1434±100	1,66±0,1	1505	12530±100	8,32±0,1
TbF <sub>3</sub>	1225	—	—	1450	13990±100	9,65±0,1
DyF <sub>3</sub>	1305	—	—	1430	13998±100	9,79±0,1
HoF <sub>3</sub>	1343	—	—	1416	13459±100	9,50±0,1
ErF <sub>3</sub>	1390	7062±100	5,08±0,1	1419	6571±100	4,63±0,1
TmF <sub>3</sub>	1326	7242±100	5,46±0,1	1431	6900±100	4,82±0,1
YbF <sub>3</sub>	1259	5890±100	4,68±0,1	1435	7105±100	4,95±0,1
LuF <sub>3</sub>	1230	5986±100	4,87±0,1	1457	7231±100	4,96±0,1
YF <sub>3</sub>	1350	7750±100	5,74±0,1	1428	6685±100	4,68±0,1

За последние 15 лет опубликовано более 20 исследований в области термодинамики испарения тригалогенидов р.з.э. и иттрия. Наиболее полное представление о состоянии дел в этой области дает обзорная работа Мейерса и Грейвза [95], которые унифицировали результаты опубликованных экспериментальных работ, проведя расчет энтальпий сублимации при стандартной температуре по методам 2-го и 3-го законов термодинамики с использованием последних данных об низко- и высокотемпературных теплоемкостях, составляющих энтальпии, и приведенного термодинамического потенциала. Результаты работы

Энтальпия  $H^0 - H_{298,15}^0 = A + BT + CT^2 + DT^{-1}$ , кал/моль,  
трифторидов лантаноидов и иттрия

Трифторид	Фазовое состояние	A	B	C · 10 <sup>3</sup>	D · 10 <sup>-5</sup>	Температурные пределы, К
LaF <sub>3</sub>	г.	-7534	24,32	0,4359	0,7083	373—950
»	г.	26120	-12,37	3,73	-101,9	950—1766
»	ж.	-258600	173,69	-16,99	1028	1766—1878
CeF <sub>3</sub>	г.	-4529	17,91	4,634	-3,691	298—1640
»	ж.	2297	29,88	—	—	1736—1899
PrF <sub>3</sub>	г.	-5802	21,81	2,438	-1,988	373—1672
»	ж.	3299	28,65	0,5020	-25,91	1672—1863
NdF <sub>3</sub>	г.	-4131	17,92	4,328	-4,847	373—1650
»	ж.	-23032	44,09	-0,5287	28,50	1650—1873
SmF <sub>3</sub>	р.	-7677	25,68	—	—	298—736
»	г.	65827	-48,35	25,74	-240,61	773—1551
»	ж.	-5304	35,60	—	—	1602—1897
EuF <sub>3</sub>	р.	-5543	19,30	5,467	-2,072	298—894
»	г.	-14980	36,01	—	—	929—1252
GdF <sub>3</sub>	р.	-8144	23,96	0,943	2,741	298—1312
»	г.	-14643	31,27	—	—	1361—1469
»	ж.	-1028	30,55	—	—	1540—1803
TbF <sub>3</sub>	р.	-8143	23,38	2,352	2,886	298—1450
»	ж.	-7746	36,31	—	—	1469—1793
DyF <sub>3</sub>	р.	-6676	21,42	2,935	0,092	298—1407
»	ж.	-9672	37,50	—	—	1456—1744
HoF <sub>3</sub>	р.	-9198	25,54	0,05746	5,040	373—1343
»	г.	-27170	39,04	-1,966	51,14	1343—1416
»	ж.	8917	22,85	0,01949	-0,8509	1416—1843
ErF <sub>3</sub>	р.	-5758	20,58	2,968	-1,916	298—1334
»	г.	-9360	32,27	—	—	1390—1414
»	ж.	-4170	33,25	—	—	1420—1841
TmF <sub>3</sub>	р.	-7900	23,93	1,256	1,958	298—1294
»	г.	2413	23,39	—	—	1335—1421
»	ж.	-5204	33,54	—	—	1467—1794
YbF <sub>3</sub>	р.	-6553	21,62	2,429	-0,328	298—1234
»	г.	-5594	28,57	—	—	1266—1418
»	ж.	768	29,09	—	—	1475—1731
LuF <sub>3</sub>	р.	-6812	20,80	2,535	1,219	373—1230
»	г.	-2108	25,06	0,09514	-2,172	1230—1457
»	ж.	-101300	69,69	-3,818	721,7	1457—1863
YF <sub>3</sub>	р.	-7719	23,76	0,8876	1,358	373—1350
»	г.	140400	-76,35	25,43	-673,5	1350—1428
»	ж.	-2,852	31,95	0,003082	0,1150	1428—1878

Примечание: р. — ромбический; г. — гексогональный, ж. — жидкий.

[95] в несколько сокращенном виде приведены в табл. 4.11 [96—112]. В ней для трифторидов лантаноидов приведены величины  $R \ln P$ , где упругость пара трифторида  $P$  относится к температуре  $T$ , средней для температурного интервала, в котором проводились измерения.  $\Delta H_{298,15}^{0''}$  и  $\Delta H_{298,15}^{0'}$  —энтальпии сублимации, рассчитанные по методу 2-го закона для температуры  $T$  и стандартной, а  $\Delta H_{298,15}^{0''}$  —энтальпия сублимации, расчи-

Таблица 4.11

Термодинамические характеристики парообразования трифторидов лантаноидов

Трифторид	Метод	T, К	$-R \ln P$ , кал/моль·К	$\Delta H_T^{0'}$ , ккал/моль	$\Delta H_{298}^{0'}$ , ккал/моль	$\Delta H_{298}^{0''}$ , ккал/моль	Ссылка
LaF <sub>3</sub>	э	1320	32,42	92,3	98,7	104,6	[96]
>	кмс	1360	29,93	91,7	98,5	106,1	[97]
>	э	1430	26,56	81,7	89,3	106,3	[98]
>	тэ	1420	—	82,6	90,1	—	[98]
>	э	1500	22,32	99,4	107,9	104,8±2,5	[99]
>	тэ	1470	23,79	104,1	112,2	105,0	[99]
>	мс	1580	—	96,7	106,4	—	[100]
>	мс	1380	—	102,2	109,2	—	[101]
CeF <sub>3</sub>	мс	1390	—	91,2	98,5	—	[97]
>	э	1380	25,82	91,5	98,7	102,8	[98]
>	мс	1380	—	100,2	107,4	—	[101]
>	тэ	1500	20,29	93,6	102,1	102,8	[102]
>	э	1370	27,82	97,8	104,9	104,8±2,5	[103]
>	кмс	1370	27,87	98,4	105,5	104,9	[103]
PrF <sub>3</sub>	мс	1410	—	92,9	100,2	—	[97]
>	э	1400	26,26	82,4	89,6	104,1	[98]
>	э	1500	21,46	96,5	104,5	103,8±2,5	[104]
>	тэ	1510	21,31	99,4	107,4	104,2	[104]
NdF <sub>3</sub>	кмс	1450	22,40	85,7	93,0	102,7	[97]
>	э	1410	27,11	81,0	88,0	106,7	[98]
>	тэ	1400	—	83,3	90,2	—	[98]
>	э	1400	26,93	97,8	104,7	105,7±2,5	[105]
>	кмс	1400	26,92	99,1	106,0	105,7	[105]
SmF <sub>3</sub>	мс	1430	—	96,8	105,7	—	[97]
EuF <sub>3</sub>	мс	1450	—	92,0	104,5	—	[97]
GdF <sub>3</sub>	мс	1460	—	90,3	97,3	—	[97]
>	э	1460	25,72	100,6	107,6	109,0	[106]
>	кмс	1460	25,54	100,5	107,5	108,7±3,0	[106]
TbF <sub>3</sub>	мс	1080	—	101,7	106,6	—	[97]
>	э	1380	28,61	101,5	108,8	106,7±2,5	[106]
>	кмс	1380	28,59	99,8	107,1	106,7	[106]

Трифторид	Метод	T, К	$-R \ln P$ , кал/моль·К	$\Delta H_T^{0'}$ , ккал/моль	$\Delta H_{298}^{0'}$ , ккал/моль	$\Delta H_{298}^{0''}$ , ккал/моль	Ссылка
DyF <sub>3</sub>	кмс	1090	49,22	107,5	112,6	107,9	[97]
>	э	1370	29,28	101,5	108,9	106,8±2,5	[107]
>	кмс	1370	29,32	102,6	110,0	106,7	[107]
>	э	1360	29,17	106,4	113,7	105,9	[108]
>	э	1520	20,96	84,3	107,8	104,1	[97]
HoF <sub>3</sub>	кмс	1100	47,29	106,8	111,0	108,0	[97]
>	э	1360	30,34	103,2	108,8	109,3	[97]
>	кмс	1360	30,35	104,1	109,7	109,4±2,5	[107]
>	э	1370	28,39	105,6	113,3	107,4	[108]
>	э	1460	24,33	84,5	104,4	107,8	[108]
ErF <sub>3</sub>	кмс	1450	25,00	111,5	133,5	105,8	[97]
>	э	1360	30,27	103,1	110,4	107,3±2,5	[107]
>	кмс	1360	30,16	106,8	114,1	107,1	[107]
>	э	1370	29,25	107,0	114,4	106,6	[108]
>	э	1460	24,90	88,3	110,4	106,2	[108]
TmF <sub>3</sub>	кмс	1340	29,17	89,6	103,4	103,2	[97]
>	э	1580	19,63	86,2	109,3	104,8±2,5	[109]
YbF <sub>3</sub>	кмс	1360	27,37	85,5	98,5	103,1	[97]
>	э	1570	20,93	93,0	114,0	107,6	[110]
>	э	1690	17,54	82,5	104,7	108,2	[111]
LuF <sub>3</sub>	кмс	1350	28,09	96,1	107,8	104,6±4,0	[97]

Примечания: э — эффузионный, тэ — торзионно-эффузионный, мс — масс-спектрометрический, кмс — масс-спектрометрический с калибровкой.

танная по методу 3-го закона. Эти обозначения мы будем применять и в дальнейшем. Значения, которые авторы [95] считают наиболее достоверными, приведены в табл. 4.11 с соответствующими погрешностями. Для трифторидов самария, европия и иттербия таких значений не указано, так как их испарение incongruently. В работе Кента с сотрудниками [96] эффузионным и в работе Суворова и Новикова [112] эффузионно-торзионными методами изучена термодинамика сублимации трифторида иттрия. Получены следующие зависимости упругости пара в атм. от температуры:

$\lg P = 9,77 - 21850/T$  [96],  $\lg P = 10,37 - 18600/T$  [112]. В последней работе получена также зависимость упругости пара от температуры для жидкого трифторида иттрия,  $\lg P = 13,13 - 21680/T$ .

Энтальпии образования гидратированных трифторидов р.з.э. и иттрия были рассчитаны в работах Добротина, Кондратьева и Суворова по определенным калориметрическим методом эн-

тальпиям их осаждения [45, 113]. Значения этих энтальпий образования из элементов и жидкой воды приведены в табл. 4.12 в первой колонке. В трех остальных колонках приведены величины энтальпий образования из элементов и жидкой воды,

Таблица 4.12

Энтальпии образования гидратированных трифторидов лантаноидов из элементов и жидкой воды

Трифторид	Осаждение гидратированных трифторидов $\text{LnF}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$		Взаимодействие Ln с HF-содержащими растворами с образованием $\text{LnF}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$		Взаимодействие $\text{LnF}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и Ln со смесью соляной и борной кислот		Взаимодействие $\text{LnF}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $\text{LnCl}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ со смесью соляной и борной кислот	
	n	$-\Delta H_{\text{обр.}}$ , ккал/моль	n	$-\Delta H_{\text{обр.}}$ , ккал/моль	n	$-\Delta H_{\text{обр.}}$ , ккал/моль	n	$-\Delta H_{\text{обр.}}$ , ккал/моль
$\text{LaF}_3$	0,51	405,7±0,5	0,82	407,6±0,5	—	—	0,84	425,0±0,5
$\text{CeF}_3$	0,51	404,0±0,5	—	—	0,82	404,5±1,4	0,82	420,5±0,5
$\text{PrF}_3$	0,52	403,5±0,5	0,23	402,2±0,6	0,92	403,9±0,5	0,92	417,1±0,5
$\text{NdF}_3$	0,01	398,5±0,5	—	—	0,89	402,4±0,4	0,89	421,4±0,5
$\text{SmF}_3$	0,32	399,8±3,5	—	—	0,96	400,6±1,1	0,96	418,2±0,5
$\text{EuF}_3$	0,29	375,0±3,5	0,52	371,2±1,1	—	—	—	—
$\text{GdF}_3$	0,02	397,5±0,5	—	—	0,93	394,8±1,1	—	—
$\text{TbF}_3$	—	—	1,29	386,8±0,9	—	—	—	—
$\text{DyF}_3$	—	—	1,21	392,0±1,1	—	—	—	—
$\text{HoF}_3$	—	—	1,58	398,6±0,7	1,03	398,1±0,7	1,03	404,3±0,4
$\text{ErF}_3$	0,73	391,4±0,5	1,45	400,8±0,9	1,56	400,4±0,5	—	—
$\text{TmF}_3$	—	—	1,48	405,5±1,1	0,81	406,7±0,6	—	—
$\text{YbF}_3$	0,86	385,3±0,5	1,45	402,3±1,9	1,44	397,6±0,5	—	—
$\text{LuF}_3$	—	—	1,53	407,0±0,8	2,24	408,5±0,6	2,24	396,4±0,4
$\text{YF}_3$	1,00	399,8±0,5	—	—	—	—	—	—

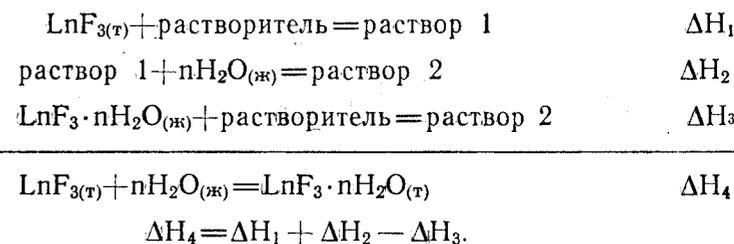
численные по энтальпиям взаимодействия металлов с HF-содержащими растворами [72, 75, 76, 114, 115], металлов и гидратированных трифторидов в  $\text{HCl} \cdot 0,02\text{H}_3\text{BO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  [72, 77, 114—116] и гидратированных трифторидов и трихлоридов в  $\text{HCl} \times 0,02\text{H}_3\text{BO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{HCl} \cdot 0,02\text{H}_3\text{BO}_3 \cdot 3,33\text{H}_2\text{O}$  [78, 115, 116]. Цифры, неопубликованные ранее, получены авторами книги. Способ выражения табулированных данных—энтальпия образования из элементов и жидкой воды—использован для удобства сопоставления значений, полученных для трифторидов, содержащих весьма сильно различающиеся количества воды.

Авторы [45] пытались провести тензиметрическое исследование гидратированных трифторидов лантана и иттрия в интервале

температур 25—200°, но достичь равновесия между твердыми фазами и парами воды им не удалось. В той же работе попытка определить энтальпию присоединения воды к безводному трифториду неодима путем непосредственной гидратации в калориметре привела к значению  $-0,3 \pm 0,2$  ккал/моль  $\text{H}_2\text{O}$ .

Попытка Афанасьева, Ханаева и Котова [35] определить энтальпию присоединения воды к трифториду лантана путем экстраполяции зависимости удельных энтальпий присоединения воды к значению этого содержания, равного нулю, привела к величине  $-1,3 \pm 0,4$  ккал/моль  $\text{LaF}_3$ . Большой разброс точек от полученной прямой свидетельствовал о неодинаковом конечном состоянии гидратированных в калориметре образцов, что заставило авторов [35] и [36] провести определение энтальпий присоединения воды по энтальпиям растворения гидратированных и безводных форм трифторидов в  $\text{HCl} \cdot 0,02\text{H}_3\text{BO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  по следующему циклу:

32



Энтальпии этих реакций, а также энтальпии присоединения воды к некоторым трифторидам приведены в табл. 4.13.

Энтальпии присоединения воды к остальным трифторидам определены не были в связи с тем, что они взаимодействовали с растворителем слишком медленно даже при 50°.

Общее изменение энтальпии при присоединении воды  $\Delta H_4$ , как видно из табл. 4.13, величина положительная. Этот факт объясняется либо метастабильностью гидратированных трифторидов, либо тем, что возрастание энтальпии в процессе гидратации компенсируется возрастанием энтропии трифторида. Присоединение воды к частично гидратированным трифторидам сопровождается хотя и небольшим, но уменьшением энтальпии. Общее изменение энтальпии  $\Delta H_4$  складывается, видимо, из эндотермического эффекта образования дефектной (или метастабильной) структуры и экзотермического эффекта образования связей воды со фтором.

Таблица 4.13

Энтальпии растворения гидратированных и безводных форм трифторидов лантаноидов и энтальпии присоединения воды к трифторидам

LnF <sub>3</sub> ·nH <sub>2</sub> O	n	—ΔH <sub>1</sub>	—ΔH <sub>2</sub>	ΔH <sub>4</sub>	ΔH—энтальпия присоединения воды, ккал/моль воды
		ккал/моль соли			
LaF <sub>3</sub>	0	2,32	—	0,72	0,55±0,05
	1,30	—	3,87	—	—
CeF <sub>3</sub>	0	1,82	—	0,35	0,35±0,06
	1,01	—	2,82	—	—
PrF <sub>3</sub>	0	2,56	—	0,56	0,74±0,13
	0,76	—	3,61	—	—
NdF <sub>3</sub>	0	2,96	—	1,14	1,39±0,08
	0,82	—	4,62	—	—
SmF <sub>3</sub>	0	3,59	—	0,98	1,53±0,11
	0,64	—	4,97	—	—
EuF <sub>3</sub>	0	3,46	—	0,93	2,11±0,18
	0,44	—	4,67	—	—
TbF <sub>3</sub>	0	4,23	—	0,91	0,87±0,08
	1,05	—	5,81	—	—
DyF <sub>3</sub>	0	5,39	—	-0,07	-0,06±0,06
	1,12	—	6,03	—	—

Произведения растворимости осажденных трифторидов лантаноидов были опубликованы в работах Лингейна [117], Пана с сотрудниками [118], Икрами и Комиловой [119], а также португальских исследователей [120]. Васильев и Козловский [121] рассчитали произведения растворимости по экспериментальным результатам работы [122]. Отрицательные логарифмы произведений растворимости по данным работ [120, 121] следующие:

LaF<sub>3</sub>—20,2; CeF<sub>3</sub>—20,5, 19,1; PrF<sub>3</sub>—20,2; NdF<sub>3</sub>—19,9, 20,3; SmF<sub>3</sub>—19,3; EuF<sub>3</sub>—18,5, 21,9; GdF<sub>3</sub>—18,1; TbF<sub>3</sub>—18,0; DyF<sub>3</sub>—17,6; HoF<sub>3</sub>—17,2; ErF<sub>3</sub>—16,8, 18,0; TmF<sub>3</sub>—17,1; YbF<sub>3</sub>—16,3; LuF<sub>3</sub>—16,4; YF<sub>3</sub>—18,3.

Расчет свободной энергии образования гидратированного трифторида лантана в предположении, что состав гидратированной формы отвечает LaF<sub>3</sub>·0,5H<sub>2</sub>O, проведенный авторами критического обзора [90], приводит к значениям от —416 до —422 ккал/моль для  $\text{PP} = 1,1 \cdot 10^{-18} - 63 \cdot 10^{-23}$ . Если использо-

вать эти значения для LaF<sub>3</sub>·0,5H<sub>2</sub>O, а для LaF<sub>3</sub>—значение —395,3, заимствованное из справочника [82], то изменение свободной энергии при присоединении воды к безводному трифториду лантана оказывается величиной положительной, т. е. гидратированная форма метастабильна.

**Термодинамика дифторидов р.з.э.** В работе [73] были измерены энтальпии взаимодействия металлического самария с концентрированной плавиковой кислотой состава HF·1,16H<sub>2</sub>O. В результате взаимодействия получались смеси безводных ди- и трифторидов самария, состав которых варьировал в пределах SmF<sub>2,8</sub>—SmF<sub>3,0</sub>. По данным об энтальпиях взаимодействия и химического анализа методом наименьших квадратов были вычислена энтальпия образования дифторида самария. Она оказалась равной  $\Delta H_{f,293,15}^0 = -231,85 \pm 0,98$  ккал/моль.

Взаимодействие европия с обескислороженными растворами HF·3,3H<sub>2</sub>O и HF·15H<sub>2</sub>O сопровождается образованием фторидов соответственно EuF<sub>2</sub>HF·0,15H<sub>2</sub>O и EuF<sub>2</sub>·0,76H<sub>2</sub>O [75]. По энтальпиям этого взаимодействия были рассчитаны стандартные энтальпии образования этих соединений, которые равны соответственно  $-367,9 \pm 0,4$  и  $-333,1 \pm 0,5$  ккал/моль. Энтальпия образования EuF<sub>2</sub>·0,76H<sub>2</sub>O из простых веществ и воды будет тогда равна  $-281,2 \pm 0,5$  ккал/моль, EuF<sub>2</sub>HF·0,15H<sub>2</sub>O из простых веществ, жидкого фтористого водорода и жидкой воды равна  $-285,1 \pm 0,4$  ккал/моль. Обе эти величины хорошо согласуются как между собой, так и с оценкой, сделанной в работе Петцеля и Грайса [123], полученной ими по циклу с использованием энтальпии сублимации и энтальпии атомизации газообразного дифторида европия, заимствованной в работе [124]. По этой оценке  $\Delta H_{f,298}^0 = -284 \pm 17$  ккал/моль EuF<sub>2</sub>.

Авторами настоящей монографии была измерена энтальпия взаимодействия иттербия с HF·3HCl·17H<sub>2</sub>O, при котором получалась смесь ди- и трифторидов иттербия. Осадок содержал 1,45 моля воды на моль YbF<sub>x</sub>. В предположении, что вся вода присоединена к трифториду, по данным энтальпий взаимодействия и химического анализа была вычислена энтальпия образования дифторида иттербия, которая имеет значение  $\Delta H_{f,298}^0 = -271,9 \pm 3,8$  ккал/моль YbF<sub>2</sub>.

Эффузионным методом Кнудсена Петцель и Грайс [123] измеряли упругость насыщенного пара над дифторидом европия как твердым, так и жидким. Из полученных уравнений зависимостей: упругости пара от температуры:  $\lg P_{(атм)} = -2,036/T \cdot 10^4 + 8,591$  для сублимации,  $\lg P_{(атм)} = -1,925/T \cdot 10^4 + 7,926$  для испарения, были определены энтальпия  $5,1 \pm 2,0$  ккал/моль и энтропия плавления  $3,0 + 2,0$  ккал/кмоль, энтальпия и энтропия

сублимации при 298,15 К, соответственно равные:  $\Delta H_{298}^{\circ} = 100,84 + 2,45$  ккал/моль,  $\Delta S_{298}^{\circ} = 48,92 \pm 2,53$  ккал/кмоль,  $\Delta H_{298}^{\circ} = 98,31 \pm 2,00$  ккал/моль,  $\Delta S_{298}^{\circ} = 47,28 \pm 2,00$  ккал/кмоль.

Как показали масс-спектрометрические, рентгенофазовые и диффузионные исследования Бифедла и Айка [110], испарение дифторида иттербия происходит с образованием богатого металлом пара и обедненного им остатка до тех пор, пока не образуется фаза состава  $\text{YbF}_{2,40}$ . Испарение трифторида иттербия ведет к образованию такой же фазы. Расчеты результатов этой работы дали для гипотетического конгруэнтного испарения дифторида иттербия следующие значения энтальпии и энтропии сублимации:  $\Delta H_{298}^{\circ} = 109,0 \pm 8,5$  ккал/моль,  $\Delta S_{298}^{\circ} = -46,0 \pm 5,6$  ккал/моль К и  $H_{298}^{\circ} = 11,1 \pm 8,3$  ккал/моль. Из величин энтропии газообразного дифторида и энтропии сублимации была получена также величина энтропии твердого дифторида,  $\Delta S_{298}^{\circ} = 23,5 \pm 7,0$  ккал/моль К.

**Термодинамика тетрафторидов р.з.э.** В работе [125] с помощью кварцевого нуль-манометра Бурдона было измерено давление фтора, образующегося в процессе диссоциации моноклинных, судя по методам их получения, тетрафторидов церия, празеодима и тербия:  $2\text{LnF}_{4(\text{к})} \rightleftharpoons 2\text{LnF}_{3(\text{к})} + \text{F}_{2(\text{г})}$ . Результаты расчета термодинамических характеристик этого процесса представлены в табл. 4.14. Из этих значений энтальпий и энтропий диссоциа-

Таблица 4.14

Тетрафторид	Коэффициенты в уравнении $\lg PF_2 = -A/T + B$ (мм рт. ст.)		Интервал температуры, К	$\Delta H_{\text{д}}$ , ккал/моль	$\Delta S_{\text{д}}$ , ккал/моль·К
	A	B			
	$\text{CeF}_4$	7940			
$\text{PrF}_4$	2640	8,91	303—379	12,0	27,5
$\text{TbF}_4$	4185	11,58	369—415	19,0	39,5

ции тетрафторидов с использованием литературных данных для трифторидов были вычислены стандартные энтальпии образования и энтропии тетрафторидов, равные соответственно:  $\Delta H_{\text{ф}, 298}^{\circ} = -432,2 \pm 2,2$  ккал/моль,  $\Delta S_{298}^{\circ} = 22,3 \pm 3,8$  ккал/моль К для  $\text{CeF}_4$ ;  $\Delta H_{\text{ф}, 298}^{\circ} = -415,4 \pm 2,4$  ккал/моль,  $\Delta S_{298}^{\circ} = 38,0 \pm 3,8$  ккал/моль К для  $\text{PrF}_4$ ;  $\Delta H_{\text{ф}, 298}^{\circ} = -417,9 \pm 2,5$  ккал/моль,  $\Delta S_{298}^{\circ} = 32,1 \pm 3,5$  ккал/моль К для  $\text{TbF}_4$ .

Авторами настоящей монографии была измерена энтальпия растворения тетрафторида тербия, полученного фторированием газообразным фтором трифторида, в растворителе состава  $\text{HCl} \cdot 0,02\text{H}_3\text{BO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , содержащем двухвалентное железо. По этой энтальпии растворения с помощью термохимического цикла была рассчитана энтальпия образования тетрафторида тербия,  $\Delta H_{\text{ф}, 298}^{\circ} = -416,35 \pm 1,08$  ккал/моль. Эта величина хорошо согласуется с значением, полученным тензиметрическим методом [125].

## ЛИТЕРАТУРА

- Oftedal I. — Z. Phys. Chem., **В5**, 272 (1929).
- Буквеецкий Б. В., Гарашина Л. С. — Координационная химия, **3**, 1024 (1977).
- Greis O., Petzel T. — Z. anorg. und allgem. Chem., **403**, 1 (1974).
- Oftedal I. — Z. Phys. Chem., **В 13**, 190 (1931).
- Schliter K. — Arkiv kemi, **5**, 73 (1952).
- Mansmann M. — Z. anorg. Chem., **331**, 98 (1964).
- Zalkin A., Templeton D. H., Hopkins T. — Inorg. Chem., **5**, 1467 (1966).
- Rango C., Tsoucaris G., Zelwer C. — C. r. Acad. sci., **С263**, 64 (1966).
- Zlokazov B., Savenko B. N. Report 1972, JINR, 16p. p. Avail. Dep. NTJS.
- Andersson L. O., Proctor W. G. — Helv. Phys. Acta, **38**, 361 (1965).
- Andersson L. O., Proctor W. G. — Z. kristallogr., **127** 386 (1968), 366 (1968).
- Lee K. — Solid State Communications, **7**, 367 (1969).
- Lee K., Sher A. — Bull. Amer. Soc., **9**, 783 (1964).
- Lee K., Sher A. — Phys. Rev. Lett., **14**, 1027 (1965).
- Габуда С. П., Лундин А. Г. — ФТТ, **8**, 1899 (1966).
- Saraswati V., Vijayaraghavan R. — J. Phys. Chem. Solids., **28**, 2111 (1967).
- Лундин А. Г., Габуда С. П., Лившиц А. И. — ФТТ, **9**, 357 (1967).
- Afanasiev M. L., Habuda S. P., Lundin A. G. — Acta cryst., **В28**, 2903 (1972).
- Zalkin A., Templeton D. — J. Amer. Chem. Soc., **75**, 2453 (1953).
- Thoma R., Brunton G. — Inorg. Chem., **5**, 1937 (1966).
- Соболев Б. П., Федоров П. П. — Кристаллография, **18**, 624 (1973).
- Spedding F., Henderson D. — J. Chem. Phys., **54**, 2476 (1971).
- Spedding F. e. a. — J. Chem. Phys., **60**, 1578 (1974).
- Соболев Б. П. и др. — Кристаллография, **18**, 751 (1973).
- Стрижнов Б. В. и др. — Изв. АН СССР, неорганические материалы, **8**, 1428 (1972).
- Барышников Н. В., Гольдштейн Т. В., Карпов Ю. А. — Научн. тр. ГИРЕДМЕТ, **45**, 61 (1972).
- Бацанова Л. Р., Григорьева Г. Н. — Изв. СО АН СССР. Сер. хим., № 2, 115 (1962).
- Синицин Б. В., Уварова Г. В. — ЖНХ, **15**, 1140 (1970).
- Зайцева В. А., Иванов-Эмин Б. Л. — ЖНХ, **12**, 2247 (1967).

30. Орловский В. П. — ЖНХ, 12, 20(1967).
31. Бацанова Л. Р. — Изв. АН СССР, неорган. матер., 3, 158(1967).
32. Pоров А., Glockler G. — J. Amer. Chem. Soc., 74, 1357(1952).
33. Lowe B., Wendtlandt W. — Science, 129, 842(1959).
34. Абдурахманов Ш. А., Икрами Д. Д. — ДАН ТаджССР, 15, 33(1972).
35. Афанасьев Ю. А., Ханасев Е. И., Котов М. Г. — Радиохимия, 17, 203(1975).
36. Стороженко Т. П., Ханасев Е. И., Афанасьев Ю. А. — ЖФХ, 49, 2117(1975).
37. Лукьянычев Ю. А., Батурин Э. А., Малючков О. Т. — Изв. АН СССР. Неорган. матер., 1, 2182(1965).
38. Икрами Д. Д., Джураев Х. Ш., Николаев Н. С. — Изв. АН ТаджССР. № 3, 60(1970).
39. Ханасев Е. И. и др. — Радиохимия, 19, 265(1977).
40. Бацанова Л. Р., Лукина Л. В. — ЖНХ, 17, 1209(1972).
41. Киселев Ю. М., Слицин В. И., Мартыненко Л. И. — Изв. АН СССР. Химия, 4, 279(1973).
42. Слицин В. И., Киселев Ю. М., Мартыненко Л. И. — ЖНХ, 18, 1696(1973).
43. Tanguy B. e. a. — Bull. Soc. Chim. France, 3, 946(1972).
44. Бацанова Л. Р., Григорьева Г. Н., Бацанов С. С. — ЖСХ, 4, 37(1963).
45. Добротин Р. Б., Кондратьев Ю. В., Суворов А. В. — В кн.: Общая и прикладная химия, вып. 1. Минск, 1969.
46. Батурин Э. А., Лукьянычев Ю. А., Малючков О. Т. — ФТТ, 7, 1892(1965).
47. Ковба Л. М., Трунов В. К. Рентгенофазный анализ. М., 1969.
48. Nowaski W. — Kristallogr., A99, 339(1938).
49. Seifert K., Fortscher. Mineral., 45, 214(1967).
50. Greis O. — Z. anorg. und allgem. Chem., 430, 175(1977).
51. Greis O. — J. Solid State Chem., 24, 227(1978).
52. Katalano E. a. e. — J. Phys. Chem. Solids, 30, 1613(1969).
53. Greis O. — Z. anorg. und allgem. Chem., 441, 39(1978).
54. Petzel T., Greis O. — Z. anorg. und allgem. Chem., 396, 95(1973).
55. Spedding F. H., Daane A. H. — Metall. Rev., 5, 297(1960).
56. Dworkin A. S., Bredig M. A. — J. Phys. Chem., 75, 2340(1971).
57. Zachariassen W. H. — Acta crystallogr., 2, 388(1949).
58. Слицин В. И. и др. — ДАН СССР, 219, 621(1974).
59. Cunningham B. B., Feay D. C., Rollier M. A. — J. Am. Chem. Soc., 76, 3361(1954).
60. Larsen A. C., Roof R. S., Kromer D. T. — Acta Cryst., 17, 555(1964).
61. Asker J., Wylie A. W. — Austral. J. Chem., 18, 969(1965).
62. Опаловский А. А. — Изв. СО АН СССР. Сер. хим., № 7, вып. 2, 67(1964).
63. Бацанова Л. Р., Захарьев Ю. В., Опаловский А. А. — ЖНХ, 18, 905(1973).
64. Гагаринский Ю. В., Ханасев Е. И. — ЖНХ, 12, 111(1967).
65. Киселев Ю. М., Мартыненко Л. И., Слицин В. И. — ЖНХ, 20, 576(1975).
66. Рахматулаев К., Талипов Ш. Т., Юсулов Р. Ю. — ДАН УзССР, 4, 46(1962).

67. Киселев Ю. М., Мартыненко Л. И., Леднев Е. Ф. — ЖНХ, 21, 1483(1976).
68. Kim Y. C., Oishi J., Kang S. H. — J. Chem. Thermodyn., 9, 973(1977).
69. Kim Y. C., Oishi J., Kang S. H. — J. Chem. Thermodyn., 10, 975(1978).
70. Rudzitis E., Feder H. M., Hubbard W. H. — J. Phys. Chem., 69, 2305(1965).
71. Леонидов В. Я., Медведев В. А. — Фторная калориметрия. М., 1978. с. 143.
72. Ханасев Е. И., и др. — Радиохимия, 19, 847(1977).
73. Стороженко Т. П., Ханасев Е. И., Афанасьев Ю. А. — ЖФХ, 49, 2454(1975).
74. Johnson G., Smith P., Hubbard W. — J. Chem. Thermodyn., 5, 793(1973).
75. Стороженко Т. П., Ханасев Е. И., Афанасьев Ю. А. — ЖФХ, 50, 2165(1976).
76. Стороженко Т. П., Ханасев Е. И., Афанасьев Ю. А. — ЖФХ, 50, (1976).
77. Стороженко Т. П. Дисс. на соиск. учен. степени канд. хим. наук, 1977.
78. Афанасьев Ю. А. и др. — Изв. Северо-Кавказского центра высшей школы. Естественные науки, № 4, 72(1976).
79. Schumm R. H. e. a. Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties Tables for the Lanthanide (rare earth) Elements, US Dep. Commer. Nat. Bur. Stand. Techn. Note, 270—7, 1973.
80. Поляченко О. Г. — ЖНХ, 12, 851(1976).
81. Поляченко О. Г. — ЖНХ, 10, 1939(1965).
82. Термические константы веществ. Под ред. В. П. Глушко. М., 1978.
83. Rezukina e. a. — J. Chem. Thermodyn., 6, 883(1974).
84. Холохонова Л. И., Резухина Т. И. — ЖФХ, 50, 767(1976).
85. Резухина Т. И. и др. Изучение термодинамических свойств трифторидов редкоземельных элементов (тезисы докладов). Душанбе, 1975. с. 127.
86. Резухина Т. И. и др. — III Всесоюзный симпозиум по химии неорганических фторидов. Одесса, 1972, с. 42.
87. Холохонова Л. И. Автореферат канд. дисс. М., 1976.
88. Skelton W. H., Patterson J. W. — J. Less — Common Metals, 31, 47(1973).
89. Frant M. S., Ross J. W. — Science, 154, 1553(1966).
90. Hepler L. G., Singh P. P. — Thermochim. Acta, 16, 95(1976).
91. Baumann — Anal. Chim. Acta, 54, 189(1971).
92. Lyon W. G. e. a. — J. Chem. Phys., 69, 167(1978).
93. Westrum E. F., Beale A. F. — J. Phys. Chem., 65, 353(1961).
94. Charlut V., Chandhuri A. K., Margrave J. L. — High. Temp. rat. Sci., 2, 1(1970).
95. Myers C. E., Graves D. T. — J. Chem. and Eng. Data, 22, 440(1977).
96. Kent R. A. e. a. — J. Inorg. Nucl. Chem., 28, 1419(1966).
97. Zmbov K. F., Margrave J. L. — Adv. Chem., Ser. N 72, 267(1968).
98. Суворов А. В., Кржижановская Е. В., Новиков Г. С. — ЖНХ, 11, 2885(1966).
99. Mar R. W., Searcy A. W. — J. Phys. Chem., 71, 888(1967).
100. Skinner H. B., Searcy A. W. — J. Phys. Chem., 75, 108(1971).
101. Roberts J. A., Searcy A. W. — High. Temp. Sci., 4, 411(1972).
102. Lim M., Searcy A. W. — J. Phys. Chem., 70, 1762(1966).
103. McCreary J. R., Thorn R. J. — High. Temp. Sci., 5, 365(1973).
104. Skinner H. B., Searcy A. W. — J. Phys. Chem., 72, 3375(1968).

105. McCreary J. R., Thorn R. J. — High. Temp. Sci., 6, 205(1974).
106. McCreary J. R., Thorn R. J. — High. Temp. Sci., 5, 97(1973).
107. McCreary J. R., Thorn R. J. — Proc. Rare Earth. Res. Conf. 11th, 1039(1974).
108. Besenbruch G. c. a. — J. Less — Common Met., 12, 375(1967).
109. Biefeld R. M., Eick H. A. — J. Less — Common Met., 45, 117(1976).
110. Petzel T., Greis O. — J. Less — Common Met., 56, 196(1976).
111. Biefeld R. M., Eick H. A. — J. Chem. Phys., 63, 1190(1975).
112. Суворов А. В., Новиков Г. И. — Вестник ЛГУ. Сер. физика и химия, № 4, 83(1968).
113. Кондратьев Ю. В. и др. — Вестник ЛГУ. Сер. химия, 22, 4, 128(1967).
114. Соловьева Ю. Н., Ханаев Е. И., Афанасьев Ю. А. — Деп. ОНИИТЭХИМ, Черкассы, № 1630—78 от 04.06.78.
115. Соловьева Ю. Н., Ханаев Е. И., Афанасьев Ю. А. — Деп. ОНИИТЭХИМ, Черкассы, № 1932—78 от 24.07.78.
116. Ханаев Е. И., Афанасьев Ю. А., Соловьева Ю. Н. — ЖФХ, 50, 2166(1976).
117. Lingane J. J. — Analit. Chem., 40, 935(1968).
119. Икрами Д. Д., Комилова Г. — В кн.: Химия в Таджикистане. Душанбе, 974, с. 232.
120. Frausto J. J., Da Silva D. A., Manuela M. — Rev. Port. Quim., 15, 29(1973).
121. Васильев В. П., Козловский Е. В. — ЖНХ, 22, 853(1977).
122. Васильев Г. И., Рублев Б. А., Серебрянников В. В. — Тр. Томск. гос. ун-та, 185, 54(1965).
123. Petzel T., Greis O. — Z. anorg. und allg. Chem., 388, 137(1972).
124. Zmbov K., Margrave J. — J. Inorg. Nucl. Chem., 29, 59(1967).
125. Киселев Ю. М., Севастьянов В. Г., Спицын В. И. — Изв. АН СССР. Химия, 5, 959(1976).

## Глава 5. ХЛОРИДЫ ЛАНТАНОИДОВ

### Структура трихлоридов лантаноидов

Трихлориды лантаноидов принадлежат к трем различным структурным типам. Хлориды от лантана до гадолиния кристаллизуются в гексагональной сингонии с пространственной группой  $R6_3/m-C_6^2h$ ,  $z=2$  [1]—структурный тип трихлорида урана. В этой структуре каждый атом металла окружен девятью атомами хлора по вершинам тригональной трехшапочной призмы [2]. Трихлорид тербия кристаллизуется в структурном типе трибромиды плутония, пространственная группа  $Cmcm-D_2^7$  [3]. В этом структурном типе атом металла координирован восемью атомами хлора. Координационный полиэдр—двухшапочная тригональная призма: 6 атомов расположены по вершинам тригональной призмы, а два—над двумя из трех вертикальными гранями этой призмы. Вторая модификация трихлорида тербия и трихлориды остальных лантаноидов и иттрия кристаллизуются, образуя моноклинную структуру типа хлорида алюминия, пространственная группа  $C2/m-C_2^4h$  [4], которая представляет из себя искаженную структуру типа NaCl с двумя третями пропущенных атомов натрия. Координация иона металла в этом структурном типе—октаэдрическая. Изменение структур и координационных чисел ионов лантаноидов коррелируется с уменьшением их ионных радиусов и согласуется с ним в рамках модели жестких сфер. Параметры решеток трихлоридов приведены в табл. 5.1. [5].

Кристаллизуясь из водных растворов, трихлориды лантаноидов образуют два ряда изоструктурных кристаллогидратов: первый ряд—гептагидратов, образуемых трихлоридами от лантана до празеодима включительно, и второй—гексагидратов, которые образуют трихлориды остальных лантаноидов и иттрия [6, 7]. Они кристаллизуются в моноклинной сингонии, пространственная группа  $P2/c-C_2^4h$ , число формульных единиц в элементарной ячейке  $z=2$  [8, 9]. В структуре  $LnCl_3 \cdot 6H_2O$  в качестве составляющих единиц выступают изолированные комплексы  $[LnCl_2(H_2O)_6]^+$  и анионы  $Cl^-$ , каждый из которых водородными связями объединяет шесть комплексов. По форме лантаноидный

Таблица 5.1

## Структурные типы и параметры решеток трихлоридов лантаноидов и иттрия

Трихлорид	Цвет структуры	Тип структуры	a, Å	b, Å	c, Å	$\beta$ , град.	Ссылка
LaCl <sub>3</sub>	белый	UCl <sub>3</sub>	7,468	—	4,366	—	[1]
CeCl <sub>3</sub>	»	»	7,436	—	4,304	—	[1]
PrCl <sub>3</sub>	бледно-зеленый	»	7,410	—	4,250	—	[1]
NdCl <sub>3</sub>	розовый	»	7,381	—	4,231	—	[1]
PmCl <sub>3</sub>	бледно-голубой	»	7,397	—	4,211	—	[6]
SmCl <sub>3</sub>	бледно-желтый	»	7,378	—	4,171	—	[7]
EuCl <sub>3</sub>	желтый	»	7,369	—	4,133	—	[7]
GdCl <sub>3</sub>	белый	»	7,363	—	4,105	—	[3]
TbCl <sub>3</sub>	»	PuBг <sub>3</sub>	3,86	11,71	8,48	—	[4]
DyCl <sub>3</sub>	»	AlCl <sub>3</sub>	6,91	11,97	6,40	111,2	[4]
HoCl <sub>3</sub>	бледно-желтый	»	6,85	11,85	6,39	110,8	[4]
ErCl <sub>3</sub>	розово-фиолет.	»	6,80	11,79	6,39	110,7	[4]
TmCl <sub>3</sub>	бледно-желтый	»	6,75	11,73	6,39	110,6	[4]
YbCl <sub>3</sub>	белый	»	6,73	11,65	6,38	110,4	[4]
LuCl <sub>3</sub>	»	»	6,32	11,60	6,38	110,4	[4]
YCl <sub>3</sub>	»	»	6,92	11,95	6,44	110,0	[4]

полиэдр можно рассматривать как искаженную тетрагональную антипризму, квадратные основания которой деформированы до ромбов и «сломаны» по короткой диагонали. Параметры решетки для гексагидратов трихлоридов лантаноидов приведены в табл. 5.2.

Сведения, сообщаемые работами [10—13] о симметрии и параметрах ячейки пентагидратов, противоречивы. Две последние работы на основе рентгеноструктурного анализа монокристаллов LaCl<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O, PrCl<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O [12] и LaCl<sub>3</sub>·7H<sub>2</sub>O [13] предлагают для них структуры триклинной сингонии. В работах [10, 13] указывается на наличие у гептагидрата трихлорида лантана пьезоэффекта.

Наиболее поздними работами по определению структуры гептагидратов являются работы [14, 15]. Параметры триклинной ячейки, полученные в них на монокристаллах гептагидрата три-

Таблица 5.2

## Параметры элементарных ячеек кристаллогидратов трихлоридов лантаноидов

Соединение	a, Å	b, Å	c, Å	$\alpha$ , град.	$\beta$ , град.	$\gamma$ , град.	Ссылка
LaCl <sub>3</sub> ·7H <sub>2</sub> O	9,30	10,70	8,04	129,5	107	91	[14]
CeCl <sub>3</sub> ·7H <sub>2</sub> O	9,212	10,629	8,007	129,6	107,5	91	[15]
NdCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	9,761	6,579	8,033	—	93,6	—	[10]
PmCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	9,73	6,56	8,00	—	93,6	—	[10]
SmCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	9,67	6,55	7,96	—	93,6	—	[16]
EuCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	9,68	6,53	7,96	—	93,6	—	[16]
GdCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	9,64	6,53	7,93	—	93,6	—	[16]
TbCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	9,63	6,51	7,89	—	93,6	—	[16]
DyCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	9,61	6,49	7,87	—	93,6	—	[16]
HoCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	9,58	6,47	7,84	—	93,6	—	[16]
ErCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	9,57	6,47	7,84	—	93,6	—	[16]
»	9,582	6,447	7,834	—	93,6	—	[10]
TmCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	9,55	6,45	7,82	—	93,6	—	[16]

хлорида лантана и церия, приведены в табл. 5.2. Они хорошо согласуются с данными [12, 13], отличаясь выбором ячейки. Наличие пьезоэффекта у кристаллов гептагидратов обусловило решение структуры в пространственной группе P1, z=2, однако отличие от центросимметричности в структуре незначительно.

Структура гептагидратов характеризуется наличием в ней димерных комплексов [La<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>14</sub>]<sup>4+</sup>, с которыми остальные ионы хлора соединены системой водородных связей. Каждый ион лантана окружен семью молекулами воды и двумя ионами хлора. Координационный полиэдр может быть описан как сильно искаженная тетрагональная антипризма с центрированным основанием. Искажение направлено в сторону трансформации полиэдра в тригональную трехшпичную призму [14, 15]. Полиэдр связан в центросимметричный димер по общему ребру Cl—Cl.

**Структура дихлоридов.** Дихлориды самария и европия кристаллизуются в ромбической сингонии, пространственная группа Pbcm—D<sub>2h</sub><sup>16</sup>, z=4 [17]. К тому же структурному типу, типу PbCl<sub>2</sub>, принадлежит дихлорид неодима. Координационное число атома лантаноида в этой структуре — 9, 6 ионов хлора расположены по вершинам тригональной призмы, а 3—над ее вертикальными гранями.

Дихлорид иттербия кристаллизуется также в ромбической сингонии, пространственная группа Pbcm—D<sub>2h</sub><sup>15</sup>, z=8 [18]. К этому типу, типу SrI<sub>2</sub>, принадлежат также дихлориды диспрозия

и тулия. Координационное число лантаноида в этой структуре—7, над катионом расположены 4 иона хлора, приблизительно в вершинах квадрата, тогда как над ними расположены остальные ионы хлора в вершинах примерно равнобедренного треугольника. Параметры ячеек дихлоридов р.з.э. приведены в табл. 5.3 [19].

Таблица 5.3

Параметры элементарных ячеек дихлоридов лантаноидов

Дихлорид	Цвет	Тип структуры	Параметры элементарн. ячейки, Å	Координационное число
NdCl <sub>2</sub>	темно-зеленый	PbCl <sub>2</sub>	a=9,06 b=7,59 c=4,50	9
SmCl <sub>2</sub>	красно-коричневый	PbCl <sub>2</sub>	a=8,993 b=7,556 c=4,517	9
EuCl <sub>2</sub>	белый	PbCl <sub>2</sub>	a=8,965 b=7,538 c=4,511	9
DyCl <sub>2</sub>	черный	SrI <sub>2</sub>	a=13,38 b=7,06 c=6,76	7
TmCl <sub>2</sub>	темно-зеленый	SrI <sub>2</sub>	a=13,10 b=6,93 c=6,68	7
YbCl <sub>2</sub>	зеленовато-желтый	SrI <sub>2</sub>	a=13,139 b=6,948 c=6,698	7

**Термодинамика трихлоридов р.з.э.** Основная масса данных по энтальпиям образования трихлоридов р.з.э. связана с работами Матигнона [20—21], Боммера и Хоомана [22—23] и с более поздними работами, проведенными с более чистыми веществами и более совершенными калориметрическими методиками Спеддингсом с сотрудниками [24—26] и Стьювом [27—30]. Отдельные цифры приведены в работах [31—36]. Термодинамика трихлоридов р.з.э. рассматривалась в ряде обзорных работ: Монгомери [37], Афанасьева и Королевой [38], Баянова [39], обзоре Хеплера и Сингха [40] по термодинамике соединений лантана, который, собственно, является комментарием к справочнику [41]. В этом справочнике наряду с справочником [42]

и работой Морсса [43] сосредоточены наиболее достоверные значения энтальпий образования трихлоридов лантаноидов. Энтальпии образования трихлоридов лантаноидов приведены в табл. 5.4.

Таблица 5.4

Энтальпии образования трихлоридов лантаноидов и иттрия

LnCl <sub>3</sub>	—LH <sub>f,298</sub> <sup>0</sup> , ккал/моль	Ссылка	LnCl <sub>3</sub>	—ΔH <sub>f,298</sub> <sup>0</sup> , ккал/моль	Ссылка
LaCl <sub>3</sub>	255,91±0,20	[26]	TbCl <sub>3</sub>	238,33±1,50	[28]
»	256,18±0,28	[31]	»	238,4	[43]
»	255,9	[43]	DyCl <sub>3</sub>	236,6	[43]
»	256,0	[40]	»	235	[34]
CeCl <sub>3</sub>	252,84±0,02	[24, 25]	HoCl <sub>3</sub>	240,29±1,70	[28]
»	251,5	[43]	»	237,8	[43]
PrCl <sub>3</sub>	252,09±0,02	[26]	ErCl <sub>3</sub>	229,07±0,20	[26]
»	252,0	[43]	»	238	[43]
NdCl <sub>3</sub>	245,62±0,02	[24, 25]	TmCl <sub>3</sub>	235,82±0,40	[29]
»	248,97±0,26	[27]	»	236,3	[43]
»	248,7	[43]	YbCl <sub>3</sub>	229,37±0,72	[29]
»	246,5	[33]	»	229,4	[43]
SmCl <sub>3</sub>	224,18±0,41	[32]	LuCl <sub>3</sub>	223,8±1,76	[36]
»	249,9±1,4	[45]	»	234,5	[43]
»	244,1	[43]	»	228	[35]
EuCl <sub>3</sub>	218,74±0,65	[30]	YCl <sub>3</sub>	232,69±0,30	[26]
»	219,5	[43]	»	239,0	[43]
GdCl <sub>3</sub>	240,09±0,30	[26]			
»	239,6	[43]			

В работе [44] опубликованы значения свободных энергий образования трихлоридов лантана, церия, неодима и иттрия, рассчитанные по коэффициентам распределения в системах: галогенид лития—висмут и дихлорид магния—магний. Эти значения равны: ΔG<sub>f,923</sub><sup>0</sup> (LaCl<sub>3</sub>) = -186,5±5,2; ΔG<sub>f,1023</sub><sup>0</sup> (LaCl<sub>3</sub>) = -198,0±4,6; ΔG<sub>f,1073</sub><sup>0</sup> (CeCl<sub>3</sub>) = -192,6±5,2; ΔG<sub>f,913</sub><sup>0</sup> (NdCl<sub>3</sub>) = -184,6±5,6; ΔG<sub>f,973</sub><sup>0</sup> (NdCl<sub>3</sub>) = -182,7±5,6; ΔG<sub>f,1073</sub><sup>0</sup> (YCl<sub>3</sub>) = -186,5±5,2 ккал/моль. Оценка Хеплером и Сингхом [40] стандартной свободной энергии образования трихлорида лантана привела к величине ΔG<sub>f,298</sub><sup>0</sup> = -227 ккал/моль. Из температурной зависимости ЭДС ячеек:

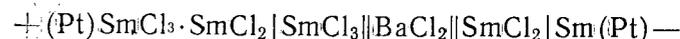
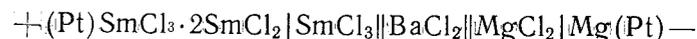


Таблица 5.6

Энтальпии  $H^{\circ}_T - H^{\circ}_{298,15} = A + BT + CT^2 + DT^{-2}$ , кал/моль,  
трихлоридов лантаноидов и иттрия

Трихлорид	$-A \cdot 10^{-3}$	B	$c \cdot 10^3$	$D \cdot 10^{-4}$	Интервал температуры, К
YCl <sub>3</sub>	8,467	25,027	0,385	28,950	298—994
»	7,622	32,436	—	—	994—1100
GdCl <sub>3</sub>	6,414	20,672	4,101	-3,400	298—875
»	4,717	33,346	—	—	875—1000
TbCl <sub>3</sub>	7,228	22,494	3,078	7,370	298—783
»	7,432	29,620	—	—	783—855
»	6,980	34,530	—	—	855—1000
DyCl <sub>3</sub>	7,043	22,601	2,149	3,400	298—924
»	10,156	34,602	—	—	924—1000
HoCl <sub>3</sub>	7,024	22,840	1,550	2,310	298—993
»	10,807	35,530	—	—	993—1100

Характеристики процесса испарения трихлоридов р.з.э. по данным критического обзора [52] приведены в табл. 5.7.

Таблица 5.7

Термодинамические характеристики парообразования трихлоридов лантаноидов

Трихлорид	Метод	T, К	$-R \ln P$ ,	$\Delta H^{\circ}_T$ ,	$\Delta H^{\circ}_{298}$ ,	$\Delta H^{\circ}_{298}$ ,	Ссылка
			кал/моль К	ккал/моль	ккал/моль		
LaCl <sub>3</sub>	э	1070	26,61	72,3	77,9	81,9±3,0	[53]
»	э	1200	15,28	80,5	101,2	77,1	[54]
»	тк	1500	8,87	57,5	83,6	80,4	[55]
»	мс	1030	—	74,0	79,0	—	[56]
CeCl <sub>3</sub>	э	1040	26,50	71,1	76,4	79,1±3,0	[53]
»	э	1180	17,15	42,4	62,5	76,2	[54]
»	тк	1500	8,01	56,9	78,8	77,4	[55]
PrCl <sub>3</sub>	э	1030	26,31	70,6	76,5	77,7±3,0	[53]
»	э	1190	16,54	44,4	64,1	75,6	[54]
»	тк	1500	7,51	55,8	78,8	76,2	[57]
NdCl <sub>3</sub>	э	1000	27,51	69,0	74,0	78,1±3,0	[53]
»	э	1170	16,93	40,1	59,5	76,4	[54]
»	тк	1500	7,34	54,9	78,1	77,5	[55]
»	мс	1070	—	60,1	78,1	—	[58]
»	э	1020	11,24	74,4	79,7	62,9	[59]

в области температур 453—693 К в работе [45] было рассчитано значение свободной энергии образования трихлорида самария,  $\Delta G^{\circ}_{f, 298,15} = -229,6 \pm 0,7$  ккал/моль.

Саммерс и Веструм [46, 47] в адиабатическом калориметре в интервале температур 5—350 К измерили теплоемкость трихлоридов лантана, празеодима, неодима, самария, европия и гадолиния. По этим данным ими были рассчитаны низкотемпературные составляющие энтальпии, энтропии и приведенного термодинамического потенциала. Значения  $\Delta S^{\circ}_{298,15} - S^{\circ}_0$  для указанных трихлоридов соответственно равны: 32,88; 36,64; 36,67; 35,88; 34,43; 36,19 кал/моль К. Теплоемкость трихлорида гадолиния в области 1,3—4,4 К была измерена в работе [48].

Высокотемпературные составляющие энтальпии и энтропии трихлоридов р.з.э. были определены калориметрическим методом смещения Дворкиным и Бредигом [49, 50]. Температуры, энтальпии и энтропии плавления из этих работ приведены в табл. 5.5, высокотемпературные теплосодержания — в табл. 5.6.

Таблица 5.5

Температуры, энтальпии и энтропии плавления трихлоридов лантаноидов

Трихлорид	T <sub>пл.</sub> , К	$\Delta H_{пл.}$ , ккал/моль	$\Delta S_{пл.}$ , кал/моль К	$\Delta S_{пл.} + S_{пр.}$ , кал/моль К	$S_{1300} - S_{298}$ , кал/моль К
YCl <sub>3</sub>	994	16,1	13,0	7,6	45,5
LaCl <sub>3</sub>	1131	13,0	11,5	11,5	—
CeCl <sub>3</sub>	1090	12,8	11,7	11,7	52,5
PrCl <sub>3</sub>	1059	12,1	11,4	11,4	—
NdCl <sub>3</sub>	1032	12,0	11,6	11,6	—
GdCl <sub>3</sub>	875	9,7	11,1	11,1	51,5
TbCl <sub>3</sub>	855	4,65	5,4	9,7	51,2
DyCl <sub>3</sub>	924	6,1	6,6	6,6	46,5
HoCl <sub>3</sub>	993	7,3	7,3	7,3	46,4
ErCl <sub>3</sub>	1049	7,8	7,4	7,4	—

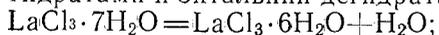
Теплоту превращения  $\beta$ -DyCl<sub>3</sub> в  $\gamma$ -DyCl<sub>3</sub> (2,6 ккал) измерили Вайгель и Вишневский [51], подтвердив данные Боммера и Хоомана [22] по теплотам растворения этих форм трихлорида диспрозия—47,3 и 50,2 ккал/моль.

Трихлорид	Метод	T, K	- R ln P,	$\Delta H_T^{0''}$ ,	$\Delta H_{298}^{0''}$ ,	$\Delta H_{298}^{0'''}$ ,	Ссылка
			кал моль К	ккал моль	ккал моль	ккал моль	
EuCl <sub>3</sub>	э	1070	14,98	24,8	42,5	68,2	[54]
GdCl <sub>3</sub>	э	1100	17,17	44,7	61,0	70,5	[54]
»	тк	1500	6,86	54,0	75,7	73,9±4,0	[57]
»	мс	1020	—	57,0	72,2	—	[58]
TbCl <sub>3</sub>	э	1190	15,87	39,0	55,1	73,3	[54]
»	тк	1500	5,83	50,8	71,1	72,6±4,0	[57]
DyCl <sub>3</sub>	э	1110	15,48	46,1	58,4	71,1	[54]
DyCl <sub>3</sub>	тк	1500	5,66	51,1	68,9	76,2±4,0	[57]
HoCl <sub>3</sub>	э	1150	15,13	60,5	73,9	73,2	[54]
»	тк	1500	5,34	50,5	69,3	76,4±4,0	[55]
ErCl <sub>3</sub>	э	1140	15,71	34,1	47,7	75,3	[54]
»	тк	1500	4,92	49,9	68,5	77,9±4,0	[55]
TmCl <sub>3</sub>	э	1120	14,47	59,6	73,0	72,3	[54]
»	тк	1500	4,61	48,3	67,0	76,7±4,0	[55]
YbCl <sub>3</sub>	э	1190	14,70	26,8	42,7	76,7	[54]
LuCl <sub>3</sub>	э	1190	13,61	42,5	58,2	75,8	[54]
»	тк	1500	3,70	49,5	68,9	76,3±4,0	[55]

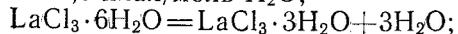
э — эффузионный, мс — масс-спектрометрический, тк — метод точки кипения.

Энтальпии образования гидратированных трихлоридов р.з.э. опубликованы в работах [24—26]. В работах [60—62] определялись энтальпии образования частично обезвоженных гексагидратов трихлоридов гадолиния, тербия, диспрозия, гольмия и эрбия. В работе [63] в дифференциальном сканирующем калориметре изучался тепловой эффект присоединения первой молекулы воды к безводной соли для всего ряда лантаноидов при 150 и 220°. Энтальпии образования гидратированных трихлоридов лантаноидов, а также энтальпии присоединения первой молекулы воды к безводным трихлоридам при 25°, рассчитанные по данным [63] в обзоре [38], приведены в табл. 5.8.

В работе [64] на термовесовой установке в потоке газа с заданным парциальным давлением паров воды было измерено давление диссоциации гептагидрата, гексагидрата и тригидрата трихлорида лантана. Из тензиметрических данных получены зависимости упругости паров воды над соответствующими гидратами и энтальпии дегидратации по стадиям:



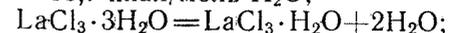
$$\lg P_{\text{H}_2\text{O}}, \text{ мм рт. ст.} = -2760/T + 10,21 (303-353 \text{ K}), \quad \Delta H_{\text{дег.}} = 12,6 \text{ ккал/моль H}_2\text{O};$$



Стандартные энтальпии образования— $\Delta H_{f, 298,15}^{\circ}$  кристаллогидратов трихлоридов р.з.э. и энтальпии присоединения первой молекулы воды

Соединение	$-\Delta H_{f, 298}^{\circ}$ , ккал/моль	$-\Delta H_{\text{прис.}}$ , ккал/моль	Ссылка
LaCl <sub>3</sub> ·7H <sub>2</sub> O	759,50±0,30	2,62	[26]
LaCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	691,76±0,14	—	[62]
CeCl <sub>3</sub> ·7H <sub>2</sub> O	758,46±0,02	2,49	[24, 25]
PrCl <sub>3</sub> ·7H <sub>2</sub> O	758,76±0,30	3,09	[26]
PrCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	687,80±0,04	—	[26]
NdCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	683,58±0,04	3,06	[24, 25]
SmCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	—	1,74	—
EuCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	684,37±0,30	3,37	[26]
GdCl <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O	617,45±0,13	3,94	[62]
TbCl <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O	614,22±0,15	1,13	[62]
DyCl <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O	618,92±0,20	6,11	[62]
HoCl <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O	620,60±0,34	4,13	[62]
ErCl <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O	619,89±0,28	2,33	[62]
ErCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	677,19±0,30	—	[26]
TmCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	685,15±0,16	0,74	[62]
YbCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	—	0,94	—

$$\lg P_{\text{H}_2\text{O}}, \text{ мм рт. ст.} = -3000/T + 10,90 (308-353 \text{ K}), \quad \Delta H_{\text{дег.}} = 13,7 \text{ ккал/моль H}_2\text{O};$$



$$\lg P_{\text{H}_2\text{O}}, \text{ мм рт. ст.} = -5180/T + 15,71 (353-393 \text{ K}), \quad \Delta H_{\text{дег.}} = 23,7 \text{ ккал/моль.}$$

Пфеффер с сотрудниками измерили низкотемпературные теплоемкости гидратированных трихлоридов в следующих температурных пределах:

DyCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O и NdCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (1,1—220 K) [65], LuCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (1,4—223 K) [66], LaCl<sub>3</sub>·7H<sub>2</sub>O и PrCl<sub>3</sub>·7H<sub>2</sub>O (5—262 K) [67], GdCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (1,1—259 K) [68], HoCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O и ErCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (1,2—230,8 K) [69]. Авторы [70] экстраполировали полученные в этих работах данные по теплоемкости к 298 K, воспользовавшись тем, что выше 120 K зависимость  $C_p/T$  от T для этих солей близка к линейной.

Спеддинг с сотрудниками [71] опубликовали данные по низкотемпературной теплоемкости гексагидратов трихлоридов гадолиния, тербия, гольмия и лютеция. Теплоемкости определялись в адиабатическом калориметре в области 5—300 K. Из них

были рассчитаны энтропии и низкотемпературные составляющие энтальпии и приведенного термодинамического потенциала Энтропии гидратированных трихлоридов р.з.э. при 298,15 К по [70] и [71] для следующих соединений соответственно равны:  $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ —110,6;  $\text{PrCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ —111,2;  $\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ —99,4;  $\text{CdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ —93,6, 95,79;  $\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ —96,52;  $\text{DyCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ —96,0;  $\text{HoCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ —97,0, 96,44;  $\text{ErCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ —95,4;  $\text{LuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ —90,09, 89,52 кал/моль К.

В области температур ниже 2 К была измерена теплоемкость  $\text{DyCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{ErCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  [72].

Первые попытки определения энтальпий образования дихлоридов были сделаны в работе Стаблфилда с сотр. [73—75]. С помощью адиабатического микрокалориметра были определены энтальпии растворения дихлоридов самария, европия и иттербия в 6М растворе соляной кислоты. По этим величинам были рассчитаны энтальпии образования дихлоридов  $\Delta H_{f,298}^\circ = -195,6$  для  $\text{SmCl}_2$ ,  $-195,8$  для  $\text{EuCl}_2$  и  $-184,5$  ккал/моль для  $\text{YbCl}_2$ . Энтальпия растворения дихлорида неодима определялась в работе Поляченка и Новикова [76]. Рассчитанная по ней энтальпия образования дихлорида неодима равна  $-163,2 + 1,9$  ккал/моль. Эти же авторы [77] использовали для определения термодинамических характеристик дихлоридов самария, европия и иттербия реакцию диссоциации расплавленных трихлоридов с отщеплением хлора:  $\text{LnCl}_{3(\text{ж})} = \text{LnCl}_{2(\text{ж})} + 1,2 \text{Cl}_{2(\text{г})}$ . По величине равновесного давления хлора в интервале температур 600—960° были рассчитаны термодинамические параметры этой реакции и оценены энтальпии образования дихлоридов:  $\Delta H_{f,298}^\circ = -203$  ккал/моль  $\text{SmCl}_2$ ,  $-217$  ккал/моль  $\text{EuCl}_2$ ,  $-186$  ккал/моль  $\text{YbCl}_2$ . В более поздних работах Морсса с сотрудниками [78, 79] методом калориметрии растворения были определены энтальпии образования дихлоридов неодима, европия и тулия. Значения стандартных энтальпий образования оказались равными:  $\Delta H_{f,298}^\circ = -197,04 + 1,3$  ккал/моль  $\text{EuCl}_2$ ,  $-196,0 + 1,0$  ккал/моль  $\text{NdCl}_2$  и  $-196,5$  ккал/моль  $\text{TmCl}_2$ . Причиной расхождения значений для дихлорида неодима с данными [76] авторы [79] считают наличие в работе [76] параллельных реакций окисления двухвалентного неодима и кислородом и ионами водорода, а также нестехиометричность дихлорида.

Термодинамические характеристики образования дихлорида самария были получены в работе Лаптева и Горюшкина [45] из температурной зависимости ЭДС в интервале 180—420° элемента



$$\Delta H_{f,298}^\circ = -194,4 \pm 1,13 \text{ ккал/моль, } \Delta G_{f,298}^\circ = 181,91 \pm 0,58 \text{ ккал/моль, } \Delta S_{298}^\circ = 27,91 + 1,77 \text{ кал/моль К.}$$

Абсолютные энтропии дихлоридов европия и иттербия были оценены в работах [80, 81] по термодинамическим характеристикам испарения. Эти величины соответственно равны:  $S_{298}^\circ = 32,9 \pm 2,4$  кал/моль К для  $\text{EuCl}_2$  и  $29,3 \pm 0,2$  кал/моль К для  $\text{YbCl}_2$ .

В результате изучения дихлорида самария методом ДТА Лаптев с сотрудниками [82] определили методом сравнения площадей пиков на дифференциальных кривых  $\text{SmCl}_2$  и стандартных веществ энтальпии плавления и полиморфного превращения, равные  $\Delta H_{\text{пр.}} = 3,4 \pm 0,3$ ;  $\Delta H_{\text{пл.}} = 3,4 \pm 0,4$  ккал/моль. Температуры соответствующих фазовых переходов соответственно равны:  $T_{\text{пл.}} = 1129 \pm 1,5$ ;  $T_{\text{пр.}} = 1041 \pm 4$  К. В той же лаборатории было обнаружено полиморфное превращение у дихлорида европия [83]. Определение методом ДТА энтальпии и температуры фазовых переходов равны:  $\Delta H_{\text{пр.}} = 4,9 \pm 0,2$  ккал/моль,  $T_{\text{пр.}} = 1020 \pm 5$  К;  $\Delta H_{\text{пл.}} = 5,5 \pm 0,3$  ккал/моль,  $T_{\text{пл.}} = 1127 \pm 2$  К.

Температурные зависимости давления паров дихлоридов р.з.э. изучались в работах Поляченка [84]. Результаты можно представить уравнениями

$$\lg P \text{ (мм рт. ст.) } \text{SmCl}_2 = -14770/T + 17,89 - 2,8 \lg T;$$

$$\lg P \text{ (мм рт. ст.) } \text{EuCl}_2 = -14770/T + 17,36 - 2,8 \lg T;$$

$$\lg P \text{ (мм рт. ст.) } \text{YbCl}_2 = -14770/T + 17,53 - 2,8 \lg T.$$

Из новых работ следует назвать работы Харихарана с сотрудниками [80, 81]. Полученные ими данные можно представить уравнениями

$$\lg P \text{ (атм) } \text{EuCl}_2 = -15381/T + 6,91;$$

$$\lg P \text{ (атм) } \text{YbCl}_2 = -15524/T + 6,99.$$

Энтальпии сублимации дихлоридов, определенные масс-спектрометрическим методом по температурным зависимостям интенсивностей ионных токов, были опубликованы Червонным [85].  $\Delta H_{298}^\circ \text{ (субл.)} = 75,6 \pm 2,7$  ккал/моль  $\text{SmCl}_2$ ,  $\Delta H_{298}^\circ \text{ (субл.)} = 77,6 \pm 2,7$  ккал/моль  $\text{EuCl}_2$ ,  $\Delta H_{298}^\circ \text{ (субл.)} = 74,7 \pm 2,7$  ккал/моль  $\text{YbCl}_2$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Zachariassen W. H. — J. Chem. Phys., 16, 254 (1948).
2. Bagnall K. W. Basic Principles of Lanthanide and Actinide Chemistry, vol. 3, London — New York, 1972, p. 39—57.

3. Forrester J. D. e. a. — Inorg. Chem., 3, 185(1964).
4. Tempton D. H., Carter G. F. — J. Phys. Chem., 58, 940(1954).
5. Браун Д. Галогениды лантаноидов и актиноидов. М., 1972, с. 153.
6. Weigel F., Scherer V. — Radiochim. Acta. 7, 40(1967).
7. The Properties of Rare Earth Metals and Compounds. Compiled by Gibson J. A., Miller J. F., Kennedy P. S. for the Rare Earth Research Group (1959).
8. Maresio M., Plettinger H. A., Zachariasen W. H.—Acta Cryst., 14, (1961).
9. Бельский Н. К., Стручков Ю. Т. — Кристаллография, 10, 21 (1965).
10. Иванов В. И. — Кристаллография, 13, 905(1968).
11. Kojima T., Inoue T., Ishiyama T. — J. Electrochem. Soc. Jap., 19, 285(1951).
12. Иверопова В. М., Тарасова В. П., Уманский М. М. — Изв. АН СССР, Физика, 15, 164(1964).
13. Bronty C., Herpin P. — C. r. Acad. Sci., C272, 2049(1971).
14. Бакакин В. В., Клевцова Р. Ф., Соловьева Л. П. — ЖСХ, 15, 820(1974).
15. Бакакин В. В., Клевцова Р. Ф. Кристаллоструктурные данные о гидратах хлоридов редкоземельных элементов. — В кн.: Основы взаимодействия редкоземельных элементов в воде. Новосибирск, 1977.
16. Graeber E. J., Conrad G. H., Dulire S. F., — Acta Cryst., 21, 1012(1966).
17. Barnighausen H. — Rev. chim. miner., 10, 77(1973).
18. Beck H. P., Barnighausen H. — Z. anorg. und allg. Chem., 386, 221 (1971).
19. Johnson D. A. — Adv. Inorg. Chem. and Radiochem., 20, 1 (1977).
20. Maignon C. — Ann. chim. phys., 8(Ser. 8), 243(1906); 386(1906); 402(1906); 426(1906); 433(1906).
21. Maignon C. — Ann. chim. phys., 10 (Ser. 8), 104(1907).
22. Bommer N., Hohmann H.—Z. anorg. und allg. Chem., 248, 373(1941).
23. Bommer N., Hohmann H. — Naturwissenschaften, 2, 583(1939).
24. Spedding F. H., Miller C. F.—J. Am. Chem. Soc., 74, 4195(1952).
25. Spedding F. H., Miller C. F.—J. Am. Chem. Soc., 74, 3158(1952).
26. Spedding F. H., Flynn J. F.—J. Am. Chem. Soc., 76, 1474(1954).
27. Stuve J. M.—Rept. Invest. Bur. Mines, US Dept. Interior N6697, 4, 1965.
28. Stuve J. M.—Rept. Invest. Bur. Mines, US Dept. Interior N70446, 7, 1967.
29. Stuve J. M.—Rept. Invest. Bur. Mines, US Dept. Interior N6902, 7, 1967.
30. Stuve J. M.—Rept. Invest. Bur. Mines, US Dept. Interior N6640, 4, 1965.
31. Montgomery R. L., — Rept. Invest. Bur. Min., US Dept. Interior N 5445, 8, 1959.
32. Montgomery R. L., Hubert T. D.— Rept. Invest. Bur. Mines, US Dept. Interior N 5525, 8, 1959.
33. Поляченко О. Г. Дисс. на соиск. учен. степени канд. хим. наук. Л., 1963.
34. Крестов Т. А., Крестова Н. В. — Радиохимия, 11, 62(1969).
35. Уикс К. Е., Блок Ф. Е. Термодинамические свойства 65 элементов, их оксидов, галогенидов, карбидов и нитридов. М., 1965.
36. Гамонович Н. М., Глыбин Н. П., Новиков Г. И. — Расширенные тезисы докладов на VII Всесоюзной конференции по калориметрии. М., 1977, с. 46.
37. Montgomery R. L.—Rept. Invest. Bur. Mines, US Dept. Interior N5468, 8, 1959.
38. Афанасьев Ю. А., Королева Т. И.—Известия Северо-Кавказского научного центра высшей школы. Естественные науки, 24(1975).
39. Баянов А. П.—Успехи химии, 44, 236(1975).
40. Hepler L. G., Singh P. P.—Thermochimica Acta, 16, 95(1976).
41. Shumm R. H. e. a. Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties. Table for Lanthanide Elements, US Dep. Commer. Nat. Bur. Stand. Techn. Note, 270—7, 1973.
42. Термические константы веществ. Под ред. В. П. Глушко, вып. 8, М., 1978.
43. Morss L. R.—J. Phys. Chem., 75, 392(1971).
44. Ferris L. M., Malen J. C.—J. Inorg. and Nucl. Chem., 34, 2491(1972).
45. Лаптев Д. И., Горюшкин В. Ф.—Деп. ОНИИТЭХИМ, Черкассы, № 2199—78. Деп. от 13.11.78.
46. Sommers J. A., Westrum E. F.—J. Chem. Thermodyn., 9, 1(1977).
47. Sommers J. A., Westrum E. F.—J. Chem. Thermodyn., 8, 1115(1976).
48. Hovi V., Vuola R. — J. Low Temp. Phys., 2, 383(1970).
49. Dworkin A. S., Bredig M. A.—J. Phys. Chem., 67, 697(1963); 2499(1963).
50. Dworkin A. S., Bredig M. A.—High Temp. Sci., 3, 81(1971).
51. Weigel F., Wishnevsky V.—Chem. Ber., 102, 5(1969).
52. Shims C. E., Graves D. T.—J. Chem. and Eng. Data, 22, 440(1977).
53. Shimazaki E., Niwa K.—Z. anorg. und allg. Chem., 314, 21(1962).
54. Moriarty J. L.—J. Chem. and Eng. Data, 8, 422(1963).
55. Дудчик Г. П., Поляченко О. Г., Новиков Г. И.—ЖФХ, 43, 2145(1969).
56. Hastie J. W., Ficalora P., Margrave J. C.—J. Less-Common Metals, 14, 83(1968).
57. Дудчик Г. П., Поляченко О. Г., Новиков Г. И.—ЖНХ, 14, 3165(1969).
58. Ciaeh S. e. a.—Inorg. Chem., 12, 2072(1973).
59. Евсеева Г. В., Зенкевич Л. В.—Вестник ЛГУ. Химия, 17, 110(1976).
60. Поляченко О. Г., Новиков Г. И.—ЖНХ, 8, 2812(1963).
61. Пустильник А. И. и др.—ЖФХ, 44, 2947(1970).
62. Баткибекова М., Михеева Е. Д., Нефедова Л. Н.—Деп. ОНИИТЭХИМ, Черкассы, № 2237—78, деп. от 05.12.78.
63. Ascheroit S. J., Mortimer C. T.—J. Less-Common Metals, 14, 403(1968).
64. Барышников И. В., Зелкман А. И., Хохлов А. И.—ЖНХ, 17, 278(1972).
65. Pfeiffer W.—Z. Physik., 168, 305(1962).
66. Pfeiffer W.—Z. Physik., 164, 295(1961).
67. Hellwege K. H., Johnson U., Pfeifer W.—Z. Physik., 154, 301(1959).
68. Hellwege K. H. e. a.—Z. Physik., 162, 358(1961).
69. Pfeiffer W.—Z. Physik., 162, 413(1961).
70. Hinchey R. J., Cobble J. W.—Inorg. Chem., 9, 917(1970).
71. Spedding F. H., Ruff D. C., Gerstein B.—J. Chem. Phys., 56, 1498(1972).
72. Legendijk E., Huiskamp W. J.—Physica, 65, 118(1973).
73. Stubblefield C. T., Eyring L.—J. Am. Chem. Soc., 77, 3004(1957).
74. Machlan G. R., Stubblefield C. T., Eyring L.—J. Am. Chem. Soc., 77, 2975(1955).

75. Stubblefield C. T., Rutledge I. L., Phillips R. — J. Phys. Chem., 69, 991(1965).  
 76. Поляченко О. Г., Новиков Г. И. — ЖНХ, 8, 1567(1963).  
 77. Поляченко О. Г., Новиков Г. И. — Вестник ЛГУ. Сер. физика — химия, 16, 133(1963).  
 78. Morss L. R., Hang H. O. — J. Chem. Thermodynam., 5, 513(1973).  
 79. Morss L. R., McCue M. C., Matthew C. — Inorg. Chem., 14, 1624(1975).  
 80. Hariharan A. V., Fishel N. A. — High Temp. Sci., 4, 405(1972).  
 81. Hariharan A. V., Eick H. — High Temp. Sci., 4, 405(1972).  
 82. Лаптев Д. М. и др. — ЖНХ, 21, 2616(1976).  
 83. Кулагин Н. М., Лаптев Д. М. — ЖФХ, 50, 810(1976).  
 84. Поляченко О. Г., Новиков Г. И. — ЖФХ, 8, 2611 (1963).  
 85. Червоный А. Д. Автореферат канд. дисс. Черноголовка, 1975.

## Глава 6. БРОМИДЫ И ИОДИДЫ ЛАНТАНОИДОВ

Структура трибромидов лантаноидов. Трибромиды лантаноидов вплоть до празеодима имеют структуру типа  $UCl_3$ , затем от неодима до европия для трибромидов характерна структура трибромида плутония. Трибромиды остальных р.з.э. имеют структуру типа  $FeCl_3$ , пространственная группа  $R\bar{3}-C_{3i}^2$ , в которой атом металла координирован ионами брома по вершинам октаэдра [1]. Параметры решеток трибромидов лантаноидов приведены в табл. 6.1 [2, 3].

Таблица 6.1

Параметры решеток трибромидов лантаноидов и иттрия

Трибромид	Сингония	a, Å	b, Å	c, Å
LaBr <sub>3</sub>	гексагональная	7,967	—	4,501
CeBr <sub>3</sub>	>	7,952	—	4,444
PrBr <sub>3</sub>	>	7,930	—	4,390
NdBr <sub>3</sub>	ромбическая	12,65	4,11	9,16
PmBr <sub>3</sub>	>	12,65	4,08	9,12
SmBr <sub>3</sub>	>	12,63	4,04	9,07
EuBr <sub>3</sub>	>	12,71	4,019	9,128
GdBr <sub>3</sub>	гексагональная	7,216	—	19,189
TbBr <sub>3</sub>	>	7,159	—	19,163
DyBr <sub>3</sub>	>	7,107	—	19,161
HoBr <sub>3</sub>	>	7,072	—	19,150
ErBr <sub>3</sub>	>	7,045	—	19,148
TmBr <sub>3</sub>	>	7,002	—	19,111
YbBr <sub>3</sub>	>	6,981	—	19,115
LuBr <sub>3</sub>	>	6,950	—	19,105
YBr <sub>3</sub>	>	7,072	—	19,150

Браун с сотрудниками [3] исследовал кристаллическую структуру гексагидратов трибромидов неодима, а также трибромидов от гадолиния до лютеция, включая иттрий. В этой работе было найдено, что эти кристаллогидраты изоструктурны с гексагидратами трихлоридов лантаноидов. Некоторые характеристики этих соединений приведены в табл. 6.2.

Таблица 6.2

## Параметры решеток гексагидратов трибромидов лантаноидов

$\text{LnBr}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Цвет	a, Å	b, Å	c, Å	$\beta$ , град
$\text{NdBr}_3$	голубой	10,073	6,785	8,212	93,515
$\text{GdBr}_3$	белый	10,014	6,753	8,149	93,43
$\text{TbBr}_3$	>	10,000	6,744	8,139	93,35
$\text{DyBr}_3$	>	9,969	6,733	8,102	93,30
$\text{HoBr}_3$	палево-желтый	9,937	6,717	8,085	93,32
$\text{ErBr}_3$	розовый	9,925	6,700	8,073	93,33
$\text{TmBr}_3$	белый	9,920	6,698	8,056	93,44
$\text{YbBr}_3$	>	9,920	6,693	8,046	93,43
$\text{LuBr}_3$	>	9,902	6,678	8,024	93,42
$\text{YBr}_3$	>	9,963	6,716	8,084	93,44

**Структура дибромидов лантаноидов.** Дибромиды самария и европия кристаллизуются в гексагональной сингонии с пространственной группой  $P4/n-C_{4h}^2$ ,  $Z=10$  [4—7], структурный тип  $\text{SrBr}_2$ , в котором имеются катионы с координационным числом как 7, так и 8. Семерная координация такая же, как в  $\text{SrI}_2$ , но восьмерная отличается. Анионы расположены вокруг катиона в вершинах квадратной антипризмы [7]. Дибромид самария, очищенный высокотемпературной возгонкой, кристаллизуется в ромбической сингонии, пространственная группа  $Pbpm-D_{2h}^{16}$ ,  $Z=4$ , структурный тип  $\text{PbCl}_2$ . Дибромид иттрия имеет несколько искаженную структуру рутила, которая содержит октаэдрические координированные катионы. Он принадлежит к структурному типу  $\text{CaCl}_2$ , пространственная группа  $Pnmm-D_{2h}^{12}$ ,  $z=2$ . Параметры решеток трибромидов приведены в табл. 6.3.

**Структура триоидов р.з.э.** Триоиды лантана, церия, празеодима и неодима принадлежат к структурному типу  $\text{PuBr}_3$ , начиная же с самария они кристаллизуются в гексагональной сингонии, пространственная группа  $R\bar{3}-C_{3i}$  структурный тип  $\text{FeCl}_3$ .

Параметры элементарных ячеек в структурах триоидов по данным [10] приведены в табл. 6.4.

Закономерность изменения структурных типов трихлоридов, трибромидов и триоидов с изменением отношения радиусов галогенид-иона и иона лантаноида показана в табл. 6.5 [3].

По результатам работы [11] триоиды р.з.э. от лантана до диспрозия образуют наногидраты, триоиды от тербия до лю-

## Структурные типы и параметры решеток дибромидов р.з.э.

Трибромид	Цвет	Тип структуры	Параметр ячейки, Å	Координ. число	Ссылка
$\text{SmBr}_2$	красно-коричневый	$\text{PbCl}_2$	a=9,506 b=7,977 c=4,754	9	[4,7]
		$\text{SrBr}_2$	a=11,588 c=7,100	8/7	[7, 8]
$\text{EuBr}_2$	белый	$\text{SrBr}_2$	a=11,567 c=7,094	8/7	[5, 7, 9]
$\text{YbBr}_2$	желтоватый	$\text{CaCl}_2$	a=6,63 b=6,93 c=4,37	6	[6, 7]

Таблица 6.4

## Кристаллографические характеристики триоидов лантаноидов

Триоид	Цвет	a, Å	b, Å	c, Å
$\text{LaI}_3$	серый	4,37	14,01	10,04
$\text{CeI}_3$	желтоватый	4,341	14,00	10,015
$\text{PrI}_3$	>	4,309	13,98	9,958
$\text{NdI}_3$	светло-зеленый	4,284	13,979	9,948
$\text{SmI}_3$	оранжево-желтый	7,49	—	20,80
$\text{GdI}_3$	желтый	7,539	—	20,83
$\text{TbI}_3$	>	7,526	—	20,838
$\text{DyI}_3$	темно-зеленый	7,488	—	20,833
$\text{HoI}_3$	светло-желтый	7,474	—	20,817
$\text{ErI}_3$	фиолетово-красный	7,451	—	20,78
$\text{TmI}_3$	ярко-желтый	7,415	—	20,78
$\text{YbI}_3$	белый	7,434	—	20,72
$\text{LuI}_3$	коричневый	7,395	—	20,71
$\text{YI}_3$	белый	7,505	—	20,88

теция—октагидраты. Триоиды же тербия и диспрозия образуют как нано- так и октагидраты. В работе [11] были получены для нано- и октагидратов дифрактограмма, но проиндцировать авторы их не смогли. При длительном обезвоживании в вакууме при  $25^\circ$  из нано- и октагидратов образуются гексагидраты, изоструктурные гексагидратам трихлоридов и трибромидов. В частности, рентгенограмма гексагидрата триоиды лан-

Таблица 6.5

Отношение ионных радиусов и структурные типы тригалогенидов лантаноидов и иттрия

Ln	R-ионный радиус $R(Ln^{3+}), \text{Å}$	$\frac{R(Cl_3^-)}{R(Ln^{3+})}$	Тип структуры	$\frac{R(Br^-)}{R(Ln^{3+})}$	Тип структуры	$\frac{R(I^-)}{R(Ln^{3+})}$	Тип структуры
La	1,061	1,706	UCl <sub>3</sub>	1,838	UCl <sub>3</sub>	2,035	PuBr <sub>3</sub>
Ce	1,034	1,751	»	1,886	»	2,089	»
Pr	1,013	1,787	»	1,925	»	2,132	»
Nd	0,995	1,819	»	1,960	PuBr <sub>3</sub>	2,171	»
Pm	(0,979)	(1,849)	»	(1,992)	»	(2,206)	»
Sm	0,964	1,877	»	2,023	»	2,241	FeCl <sub>3</sub>
Eu	0,950	1,905	»	2,053	»	2,274	»
Gd	0,938	1,930	»	2,079	FeCl <sub>3</sub>	2,303	»
Tb	0,923	1,961	PuBr <sub>3</sub>	2,113	»	2,340	»
Dy	0,908	1,993	»	2,148	»	2,379	»
Ho	0,894	2,025	AlCl <sub>3</sub>	2,181	»	2,416	»
Er	0,881	2,054	»	2,213	»	2,452	»
Tm	0,869	2,083	»	2,244	»	2,486	»
Yb	0,858	2,110	»	2,273	»	2,518	»
Lu	0,848	2,134	»	2,300	»	2,547	»
Y	0,880	2,056	»	2,216	»	2,453	»

тана идицируется как отвечающая моноклинной элементарной ячейке с  $a=10,53$ ,  $b=7,07$ ,  $c=8,51$  Å,  $\beta=94,0^\circ$ . Авторы работ [12—14] методом изотермической растворимости подтвердили кристаллизацию в системе  $LnI_3-HI-H_2O$ ,  $Ln=La, Ce, Pr, Nd, Eu, Gd$ , наногидратов  $LnI_3 \cdot 9H_2O$ .

**Структура диоидов лантаноидов.** Диоид неодима кристаллизуется в структурном типе дибромид стронция подобно дибромиду европия и одной из модификаций дибромид самария [15]. Диоид самария изоструктурен моноклинной форме диоида европия [16], которая представляет самостоятельный структурный тип, пространственная группа  $P2_1/c-C_2^2h$ ,  $Z=4$  [17, 18], с координационным числом лантаноида—7 и полиэдром, очень похожим на координационный полиэдр диоида стронция, который мы рассматривали ранее и к типу которого принадлежит вторая форма диоида европия [17]. Диоид диспрозия кристаллизуется в гексагональной сингонии, пространственная группа  $R\bar{3}m-D_{3d}$ ,  $Z=1$  [19], структурный тип  $CdCl_2$ . В этой структуре каждый ион металла имеет октаэдрическое окружение из ионов хлора. Аналогичное координацион-

ное окружение имеет металл и в диоидах тулия и иттербия, которые кристаллизуются также, образуя слоистую структуру, но типа диоида кадмия [20]. Кристаллографические характеристики диоидов р.з.э. приведены в табл. 6.6.

Таблица 6.6

Кристаллографические характеристики солеобразных диоидов лантаноидов

Диоид	Цвет	Тип структуры	Параметр ячейки, Å	Координац. число	Ссылка
NdI <sub>2</sub>	темно-фиолетовый	SrBr <sub>2</sub>		8/7	[15]
SmI <sub>2</sub>	темно-зеленый	EuI <sub>2</sub>		7	[16]
EuI <sub>2</sub>	коричнево-зеленый	EuI <sub>2</sub>	$a=7,62$ $b=8,23$ $c=7,88$ $\beta=98^\circ$	7	[16, 17]
		SrI <sub>2</sub>	$a=15,12$ $b=8,18$ $c=7,83$	7	[17]
DyI <sub>2</sub>	темно-красный	GdCl <sub>2</sub>	$a=7,445$ $\alpha=36,1^\circ$	6	[19]
TmI <sub>2</sub>	черный	GdI <sub>2</sub>	$a=4,520$ $c=6,967$	6	[20]
YbI <sub>2</sub>	»	GdI <sub>2</sub>	$a=4,503$ $c=6,972$	6	[20]

**Термодинамика бромидов и иодидов лантаноидов.** В справочнике [21] со ссылкой на материалы 5 Интернациональной конференции по термодинамике [22] приводятся значения стандартных энтальпий образования трибромидов лантана, гадолиния, диспрозия и эрбия, равные соответственно:  $-201,9 \pm 0,2$ ;  $-184,8 \pm 0,3$ ;  $-185,8 \pm 0,2$  и  $-186,6 \pm 0,3$  ккал/моль. Имеется еще одно значение стандартной энтальпии образования для  $EuBr_3$ , определенное Хашке [23] с помощью термодинамических характеристик парообразования и равное  $-186,1 \pm 3,0$  ккал/моль.

В этой же работе приводится свободная энергия образования трибромид европия, равная  $\Delta G_{f,298}^\circ = -179,3 \pm 3,0$  ккал/моль и энтропия,  $S_{298}^\circ = 50,7 \pm 3,0$  ккал/моль К.

В упоминавшейся уже работе [24] были определены свободные энергии образования трибромидов лантана  $\Delta G_{f,913}^\circ = -174,2 \pm 4,4$  и неодима  $\Delta G_{f,913}^\circ = -156,7 \pm 5,5$  ккал/моль.

Температуры, энтальпии и энтропии фазовых переходов по данным [25] для некоторых трибромидов приведены в табл. 6.7, а высокотемпературные составляющие энтальпии — в табл. 6.8.

Таблица 6.7

Термодинамические характеристики плавления трибромидов лантаноидов

Трибромид	$T_{пл.}, K$	$\frac{\Delta H_{пл.}}{ккал}$ моль	$\frac{\Delta S_{пл.}}{кал}$ моль·К	$\Delta S_{пл.} + \Delta S_{пр.}$ кал/моль·К	$S_{1300} - S_{298}$ кал/моль·К
LaBr <sub>3</sub>	1061	13,0	12,3	12,3	—
CeBr <sub>3</sub>	1005	12,4	12,4	12,4	53,4
PrBr <sub>3</sub>	966	11,3	11,7	11,7	—
NdBr <sub>3</sub>	955	10,9	11,4	11,4	53,1
GdBr <sub>3</sub>	1058	9,1	8,6	8,6	46,7
HoBr <sub>3</sub>	1192	12,0	10,0	10,0	48,1

Таблица 6.8

Энтальпии  $H_T^0 - H_{298,15}^0 = A + BT + CT^2 + DT^{-1}$ , кал/моль,  
трибромидов лантаноидов

Трибромид	$A \cdot 10^{-3}$	B	$c \cdot 10^3$	$D \cdot 10^{-4}$	Интервал темпер., К
CeBr <sub>3</sub>	-7,039	22,640	2,929	0,682	298—1005
»	-5,558	36,493	—	—	1005—1100
NdBr <sub>3</sub>	-7,097	22,432	3,297	3,448	298—955
»	-7,128	37,027	—	—	955—1100
GdBr <sub>3</sub>	-7,105	23,208	1,258	2,204	298—1058
»	-7,271	33,331	—	—	1058—1200
HoBr <sub>3</sub>	-7,228	23,438	1,528	3,108	298—1192
»	-6,186	34,448	—	—	1192—1300

Термодинамические характеристики парообразования по данным обзора [26] сведены в табл. 6.9.

Сведения о термодинамических характеристиках трибромида европия имеются в работах Хашке [29—31]. В последней из этих работ дифференциальным методом Кнудсена в интервале 1220—1512 К было измерено давление пара над жидким дибромидом европия, испарявшимся из графитовой эффузионной камеры. В работе было установлено, что испарение происходит конгруентно. Результаты описываются уравнением  $\lg P_{(атм)} = -15081/T + 6,84$ . В работе были рассчитаны термодинамические функции  $\text{EuBr}_2$  как в конденсированном, так и в газообразном состоянии:  $\Delta H_{T, 298}^0 = -172,8 \pm 8$  ккал/моль,  $C_p(\text{EuBr}_{2(г)}) = 18,5 + 4,0 \cdot 10^{-3} T$  кал/моль·К в интервале 298—956 К,  $S_{298}^0 = 32,7$  кал/моль·К,  $\Delta H_{пл.} = 6,0 \pm$

Термодинамические характеристики парообразования трибромидов лантаноидов

Трибромид	Метод	T, K	$\frac{-R \ln P}{кал}$ моль·К	$\frac{\Delta H_T^0}{ккал}$ моль	$\frac{\Delta H_{298}^0}{ккал}$ моль	$\Delta H_{298}^0$ ккал/моль	Ссылка
LaBr <sub>3</sub>	э	1030	24,29	70,7	76,5	73,5±3,5	[27]
CeBr <sub>3</sub>	э	970	27,46	68,6	72,8	72,1±3,5	[27]
PrBr <sub>3</sub>	э	950	27,79	68,2	72,6	71,2±3,5	[27]
NdBr <sub>3</sub>	э	920	29,49	67,9	71,7	70,5±3,5	[27]
GdBr <sub>3</sub>	тк	1400	7,0	48,4	65,6	71,1±4,0	[28]
TbBr <sub>3</sub>	тк	1400	6,20	47,0	65,6	70,1±4,0	[28]
DyBr <sub>3</sub>	тк	1400	5,78	47,2	66,5	70,3±4,0	[28]
HoBr <sub>3</sub>	тк	1400	5,48	47,5	67,8	69,6±4,0	[29]
ErBr <sub>3</sub>	тк	1400	4,78	47,1	67,1	69,3±4,0	[28]
TmBr <sub>3</sub>	тк	1400	4,38	45,2	65,7	68,9±4,0	[28]
LuBr <sub>3</sub>	тк	1400	3,48	44,7	66,3	68,5±4,0	[28]

$\pm 1$  ккал/моль,  $C_p(\text{EuBr}_{2(ж)}) = 26,0$  кал/моль·К,  $S_{500}^0(\text{EuBr}_{2(ж)}) = 75$  кал/моль·К. Температура кипения дибромид европия  $T_{кип.} = 2204 \pm 25$  К,  $\Delta H_{928}^{0''}(\text{субл.}) = 83,5 \pm 2,0$ ,  $\Delta H_{298}^{0''}(\text{субл.}) = 82,62 \pm 0,21$  ккал/моль,  $\Delta S_{298}^{0''}(\text{субл.}) = 47,9 \pm 2,0$  кал/моль·К,  $\Delta S_{288}^{0''}(\text{субл.}) = 48,6 \pm 2,2$  э. е.

Используя данные Спеддинга с сотрудниками [32—35] по энтальпиям растворения металлов и энтальпии растворения трибромидов Хоомана и Боммера [36], Монтгомери [37] в своем обзоре приводит рассчитанные ими стандартные энтальпии образования некоторых трибромидов р.з.э. В работе Хираямы [38] приводятся со ссылкой на [39] стандартные энтальпии образования трибромидов, однако происхождение этих значений не известно. В справочнике [40] табулированы значения энтальпий образования трибромидов также неизвестного происхождения. Все эти величины приводятся в табл. 6.10.

Высокотемпературные энтропии и энтальпии некоторых трибромидов были измерены Дворкиным и Бреддингом [24]. Температуры, энтальпии и энтропии фазовых переходов приведены по данным работы [24] в табл. 6.11, высокотемпературные энтальпии — в табл. 6.12. Обсуждая результаты исследования высокотемпературной термодинамики трихлоридов, трибромидов и трибромидов (см. табл. 5.5, 6.7, 6.11), авторы [24] отмечают, что для хлоридов, бромидов и иодидов р.з.э., обладающих структу-

Таблица 6.10

Стандартные энтальпии образования триiodидов лантаноидов и иттрия

Триiodид	$-\Delta H_{T, 298.15}^0$ , ккал/моль		
	[41]	[40]	[3 <sup>а</sup> ]
LaI <sub>3</sub>	159,4	—	160,3±3
CeI <sub>3</sub>	155,3	158	158,0±3
PrI <sub>3</sub>	156,4	157	157±3
NdI <sub>3</sub>	152,8	152	152±3
SmI <sub>3</sub>	148,2	—	149±4
GdI <sub>3</sub>	142	145	142±3
TbI <sub>3</sub>	—	143	—
DyI <sub>3</sub>	145	140,5	—
HoI <sub>3</sub>	149,0	139	—
ErI <sub>3</sub>	146,5	137	137±3
TmI <sub>3</sub>	143,8	135,5	—
YbI <sub>3</sub>	—	—	130±4
LnI <sub>3</sub>	131	—	—
YI <sub>3</sub>	—	—	137±3

Таблица 6.11

Температуры, энтальпии и энтропии фазовых переходов триiodидов лантаноидов

Триiodид	T <sub>пл.</sub>	$\Delta H_{пл.}$		T <sub>пр.</sub> , К	$\Delta S_{пр.}$		$\Delta S_{пл.} + S_{1300} - S_{298}$	
		ккал/моль	кал/моль·К		ккал/моль	кал/моль·К	кал/моль·К	кал/моль·К
LaI <sub>3</sub>	1051	13,4	12,7	—	—	—	12,7	52,9
CeI <sub>3</sub>	1033	12,4	12,0	—	—	—	12,0	—
PrI <sub>3</sub>	1011	12,7	12,6	—	—	—	12,6	—
NdI <sub>3</sub>	1060	9,9	9,4	847	3,3	3,9	13,3	54,5
GdI <sub>3</sub>	1203	12,8	10,7	1013	0,14	0,14	10,8	49,5
TbI <sub>3</sub>	1228	13,7	11,2	1080	0,33	0,30	11,5	50,6

рой триbромида плутония и трихлорида урана, сумма энтропий плавления и полиморфного превращения  $\Delta S_{пр.} + \Delta S_{пл.} \approx 12 \pm 1$  э. е. и  $S_{1300} - S_{298} \approx 52 \pm 1$  э. е. Однако соединения со структурой типа AlCl<sub>3</sub> имеют значительно меньшую энтропию плавления  $\Delta S_{пл.} \approx 7,5$  э. е. и  $S_{1300} - S_{298} \approx 46,5$  э. е. Соединения со структурой FeCl<sub>3</sub>, по-видимому, имеют значения  $S_{1300} - S_{298}$ , располагающие-

Таблица 6.12

Энтальпии  $H_T - H_{298.15} = A + BT + CT^2 + DT^{-1}$ , кал/моль, триiodидов лантаноидов

Триiodид	A · 10 <sup>-3</sup>	B	c · 10 <sup>3</sup>	D · 10 <sup>-4</sup>	Темпер. интервал, К
LaI <sub>3</sub>	-7,353	23,222	2,368	6,529	298—1051
»	-5,015	36,273	—	—	1051—1200
NdI <sub>3</sub>	-6,904	21,715	4,279	1,478	298—847
»	-5,860	28,057	—	—	847—1060
»	-5,668	37,224	—	—	1060—1200
GdI <sub>3</sub>	-7,657	24,288	0,900	10,002	298—1013
»	-12,925	30,638	—	—	1013—1204
»	-7,986	37,250	—	—	1204—1300
TbI <sub>3</sub>	-7,658	23,902	1,878	10,865	298—1080
»	-11,313	29,717	—	—	1080—1228
»	-7,244	37,585	—	—	1228—1300

Таблица 6.13

Термодинамические характеристики испарения триiodидов лантаноидов

Триiodид	Метод	T, К	$-R \ln P$ ,	$\Delta H_T^{0*}$ ,	$\Delta H_{298}^{0*}$ ,	$\Delta H_{298}^{0*}$ ,	Ссылка
			кал/моль·К	ккал/моль	ккал/моль	ккал/моль	
LaI <sub>3</sub>	э	980	26,30	70,5	74,7	69,6	[27]
»	э	950	25,26	72,2	76,1	66,7±5	[42]
CeI <sub>3</sub>	э	940	25,33	68,0	72,6	67,0±5	[39]
»	мс	930	—	69,7	74,1	—	[43]
PrI <sub>3</sub>	э	970	24,12	67,0	71,7	67,1	[27]
»	э	940	24,65	69,9	74,3	65,7±5	[44]
NdI <sub>3</sub>	э	980	23,78	66,3	73,8	67,0	[27]
»	э	940	24,56	68,8	76,0	65,3±5	[44]
GdI <sub>3</sub>	э	970	22,67	73,2	76,8	66,3±5	[39]
»	мс	940	—	61,1	64,5	—	[43]
TbI <sub>3</sub>	э	940	23,87	64,2	67,9	65,4±5	[39]
»	мс	930	—	58,8	62,4	—	[43]
DyI <sub>3</sub>	э	950	23,05	64,4	67,9	65,6±5	[39]
»	мс	920	—	69,4	72,7	—	[43]
HoI <sub>3</sub>	э	980	21,62	71,3	74,9	66,1±5	[39]
»	мс	880	—	72,5	75,5	—	[43]
ErI <sub>3</sub>	э	960	22,20	69,2	72,9	65,3±5	[39]
»	мс	900	—	60,7	64,0	—	[43]
TmI <sub>3</sub>	э	930	23,87	68,4	71,9	65,0±5	[39]

ся между значениями, характерными для типа  $AlCl_3$  и  $UCl_3$  с одной стороны, и  $PuBr_3$ —с другой. Изменения  $S_{1300}$ — $S_{298}$  близки для хлоридов, бромидов и иодидов более легких лантаноидов со структурами  $UCl_3$  и  $PuBr_3$ . Это указывает на то, что разности энтропий вызваны анионом, и магнитные эффекты, вероятно, будут отражаться на низкотемпературных составляющих энтропий. С другой стороны, значения  $S_{1300}$ — $S_{298}$  для хлоридов, бромидов и иодидов более тяжелых р.з.э., которые имеют структуры  $AlCl_3$  и  $FeCl_3$ , значительно меньше, чем для соответствующих галогенидов легких лантаноидов. Это можно объяснить либо более высокой упорядоченностью жидких галогенидов тяжелых р.з.э., либо более высокой энтропией твердого вещества при комнатной температуре, обусловленной другой кристаллической структурой.

Термодинамика испарения тригалоидов рассматривается в обзоре [41], и соответствующие характеристики приведены в табл. 6.13. Проанализировав обработанные и унифицированные ими результаты экспериментальных работ, авторы этого обзора получили полную картину зависимости энтальпий сублимации тригалогенидов р.з.э. от атомного номера, которая представлена на рис. 6.1. Отклонение зависимости от плавной монотонной

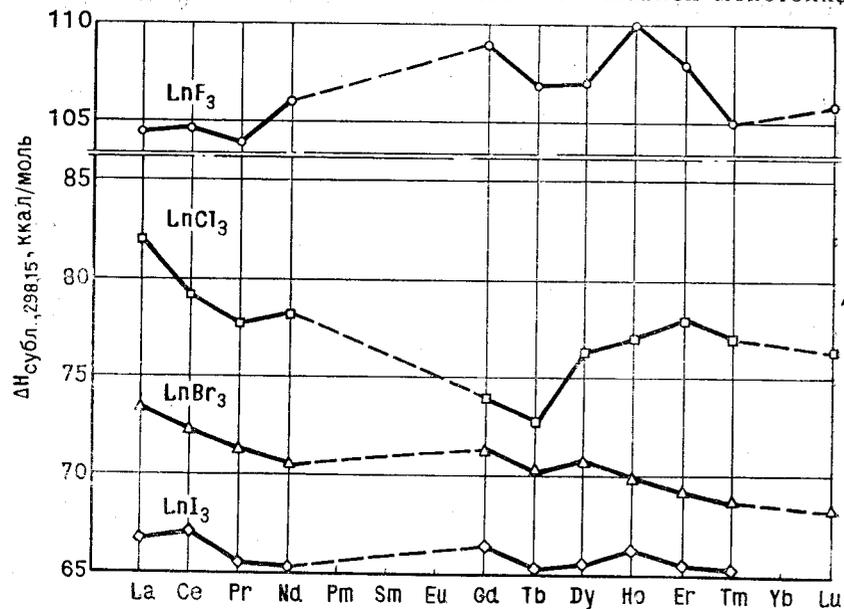


Рис. 6.1. Зависимость энтальпий сублимации тригалогенидов р. з. э. от порядкового номера лантаноида

кривой для фторидов и хлоридов не укладывается в экспериментальные ошибки, в то время как для бромидов и иодидов это отклонение можно объяснить погрешностью эксперимента.

Термодинамика испарения диоксида европия была изучена в работе [43] масс-спектрометрическим методом в сочетании с методом Кнудсена в интервале температур 1085—1395 К. В результате было получено уравнение зависимости давления пара от температуры  $\lg P_{(атм)} = 13700/T + 6,96$ . С помощью оцененных термодинамических функций авторы [43] вычислили  $\Delta H_{298}^{0'}(субл.) = 75,4 \pm 1,1$ ;  $\Delta H_{298}^{0''}(субл.) = 73,9 \pm 3,1$  ккал/моль;  $\Delta S_{298}^{0'}(субл.) = 48,1 \pm 1,9$ ;  $\Delta S_{298}^{0''}(субл.) = 46,9 \pm 2,6$  ккал/моль К;  $\Delta H_{298}^{0'}(испар.) = 68,9 \pm 2,9$  ккал/моль;  $\Delta S_{298}^{0'}(испар.) = 41,0 \pm 2,3$  ккал/моль К. В этой работе была также вычислена стандартная энтальпия образования и энтропия твердого диоксида  $S_{298}^{0'} = 40,4 \pm 2,6$  ккал/моль К,  $\Delta H_{298}^{0'} = 138,9 \pm 5$ ,  $\Delta H_{298}^{0''} = 137,3 \pm 5,6$  соответственно методами второго и третьего законов.

В работе [44] теми же методами была получена температурная зависимость давления пара диоксида самария  $\lg P_{(атм)} = 13367/T + 6,92$ ,  $\Delta H_{298}^{0'}(субл.) = 69,5$  ккал/моль. Стандартная энтальпия образования и энтропия твердого диоксида самария, оцененные в работе [44], равны  $\Delta H_{298}^{0'} = 141 \pm 5$  ккал/моль,  $\Delta S_{298}^{0'} = 44,8$  ккал/моль К.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Bagnall K. W. Basic Principles of Actinide Chemistry, vol. 3. London—New York, 1972, p. 39.
2. Браун Д. Галогениды лантаноидов и актиноидов. М., 1972.
3. Brown D., Fletcher S., Holak D. G. — J. Chem. Soc., (A), 1889 (1968).
4. Barnighausen H. — Rev. chim. miner., 10, 77 (1973).
5. Haschke J. M., Eick H. A. — J. Inorg. and Nucl. Chem., 32, 2153 (1970).
6. Johnson D. A. Adv. Inorg. Chem. and Radiochem., 20, 1 (1977).
7. Beck H. P., Barnighausen H. — Z. anorg. und allg. Chem., 386, 221 (1971).
8. Haschke J. M. — Inorg. Chem., 15, 193 (1976).
9. Beck H. P., Barnighausen H. — Angew. Chem., 83, 893 (1971).
10. Asprey L. B., Keenan T. K., Kruse F. H. — Inorg. Chem., 3, 1137 (1964).
11. Kwestroo W., Van Hal H. M. — J. Inorg. and Nucl. Chem., 38, 1019 (1976).
12. Якимова З. П. и др. — Тематический сборник Моск. ин-та тонк. хим. технологии, 7, 3 (1977).
13. Якимова З. П. и др. — ЖНХ, 21, 1429 (1976).
14. Druding L. F., Corbett J. D. — J. Am. Chem. Soc., 83, 2462 (1961).
15. Barnighausen H., Schultz N. — Acta Crystallogr., B25, 1104 (1969).
16. Barnighausen H. — J. Pract. Chem., 14, 313 (1961).
17. Barnighausen H., Warkentin E. — Rev. chim. miner., 10, 141 (1973).

19. Asprey L. B., Kruse F. H. — J. Inorg. and Nucl. Chem., 13, 32(1960).  
 20. Термические константы веществ. Под ред. В. П. Глушко, вып. 8, М., 1978.  
 21. Fuger I., Hurtgen C., Fifth Internat. Conf. on Chem. Thermodyn., August 23—26, 1977, Ronneby, Sweden, Abstr. p. Papers, N67.  
 22. Haschke J. M. — J. Chem. Thermodyn., 5, 283(1973).  
 23. Ferris L. M., Mailen J. C. — J. Inorg. and Nucl. Chem., 34, 491(1972).  
 24. Dworkin A. S., Bredig M. A. — High. Temp. Sci., 3, 81(1971).  
 25. Myers C. S., Graves D. T. — J. Chem. and Eng. Data, 22, 440(1977).  
 26. Shimazaki E., Niwa K. — Z. anorg. und allg. Chem., 314, 21(1962).  
 27. Махмадмурадов А., Дудчик Г. П., Поляченко О. Г. — Деп. ВИНТИ № 1886—75 от 24.06.75.  
 28. Махмадмурадов А., Глушко Г. П., Поляченко О. Г. — Деп. ВИНТИ № 1681—75 от 11.06.75.  
 29. Haschke J. M. — J. Chem. Thermodyn., 5, 283(1973).  
 30. Haschke J. M., Eick H. A. — J. Phys. Chem., 79, 1806(1971).  
 31. Haschke J. M. — High Temperat. Sci., 9, 77(1977).  
 32. Spedding F. H., Flynn J. P. — J. Am. Chem. Soc., 76, 1447(1954).  
 33. Spedding F. H., Flynn J. P. — J. Am. Chem. Soc., 76, 1477(1954).  
 34. Spedding F. H., Miller C. F. — J. Am. Chem. Soc., 74, 3158(1952).  
 35. Spedding F. H., Miller C. F. — J. Am. Chem. Soc., 74, 4195(1952).  
 36. Hohmann E., Bommer H. — Z. anorg. und allg. Chem., 248, 383(1941).  
 37. Montgomery R. L. — Rept. Invest. Bur. Min., US Dept. Interior N5468, 1959.  
 38. Hirayama C., Rome J. F., Camp F. E. — J. Chem. and Eng. Data, 20, 1(1975).  
 39. Feber R. C. Heat of Dissociation of Gaseous Halides. L. A. 3164, TID—4500, 40 th ed. Los Alamos Scientific Laboratory, 1965.  
 40. Shumm R. H. e. a. Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties. Tables for the Lanthanide Elements. US Dep. Commer. Nat. Bur. Stand. Techn. Note, 1973, 270—7.  
 41. Hirayama C. C. e. a. — J. Less — Common Metals, 45, 293(1976).  
 42. Hirayama C. C., Castle P. M. — J. Phys. Chem., 77, 3110(1973).  
 43. Hirayama C. C., Camp F. E. — J. Chem. and Eng. Data, 17, 415(1972).  
 44. Hariharan A. V., Eick H. A. — High Temperat. Sci., 4, 379(1972).

## Глава 7. НИТРАТЫ ЛАНТАНОИДЫ

**Структура.** Гексагидраты нитратов лантаноидов (III) кристаллизуются в триклинной сингонии [1, 2]. Детально изучены только гексагидраты нитратов лантана и празеодима [3—6].

В молекуле  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  лантан имеет координационное число 11. Атом лантана связан с 6 атомами O из 3 бидентатных нитрат-ионов и с 5 атомами O молекул воды [3]. Параметры кристаллической решетки:  $a=8,933$ ,  $b=10,732$ ,  $c=6,664 \text{ \AA}$ ;  $\alpha=78,86$ ,  $\beta=77,92$ ,  $\gamma=87,91^\circ$ . Плотность—2,35. Федоровская группа P1. Межатомные расстояния La—O с молекулами воды в среднем  $2,579 \text{ \AA}$ , с тремя нитратными группами— $2,622$  и  $2,854 \text{ \AA}$ ,  $2,663$  и  $2,877 \text{ \AA}$ ,  $2,689$  и  $2,697 \text{ \AA}$  [3].

Гексагидрат нитрата празеодима (III) состоит из дискретных групп  $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , представляющих собой кислородные полиэдры с десятью вершинами вокруг атомов празеодима. Вершинами полиэдра служат 6 атомов O (по 2 от каждого нитрат-иона) и четыре молекулы воды [4—6]. Параметры кристаллической решетки:  $a=9,234$ ,  $b=11,770$ ,  $c=6,778 \text{ \AA}$ ;  $\alpha=91,18$ ,  $\beta=110,72$ ,  $\gamma=69,48^\circ$ ; Федоровская группа P1. Межатомные расстояния Pr—O с молекулами воды  $2,452$ — $2,474 \text{ \AA}$ , с тремя нитратными группами— $2,598$  и  $2,635 \text{ \AA}$ ,  $2,555$  и  $2,580 \text{ \AA}$ ,  $2,617$  и  $2,720 \text{ \AA}$  [6]. Дискретные группы  $[\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$  соединены друг с другом водородными связями, в распределении которых существенную роль играют пятая и шестая молекулы воды, не входящие в празеодим—полиэдр. O—O расстояния, не являющиеся ребрами полиэдра, имеют две величины: 1) четыре расстояния  $2,67$ — $2,72 \text{ \AA}$  определяют короткие водородные связи, которые осуществляют притяжение пятой и шестой молекул воды к  $[\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$  за счет протонов этих комплексов, 2) семь расстояний  $2,87$ — $2,96 \text{ \AA}$  определяют длинные водородные связи [4, 5].

Гексагидраты нитратов неодима и самария подобны гексагидрату нитрата празеодима [4].

Нитраты лантаноидов (III) относятся к хорошо растворимым в воде соединениям. Для всех элементов, кроме гадолиния и лютеция, изучены системы  $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3\text{—HNO}_3\text{—H}_2\text{O}$  при 25°С [7—16]. Сводка данных по растворимости и составам твердых фаз приведены в табл. 7.1. Растворимость гексагидратов в воде лежит в пределах 51,2 (Tm)—62,9 (Dy) масс. %. Растворимость большинства нитратов в 100% азотной кислоте составляет ~0,1 масс.%. Лишь для нитратов самария и тербия она существенно выше (1,6 и 2,0 масс.%). Для лантана, самария, европия и тулия отмечено образование метастабильных фаз—пентагидратов, растворимость которых в воде больше, чем у соответствующих гексагидратов.

Результаты исследования системы  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4\text{—HNO}_3\text{—H}_2\text{O}$  приведены в работах [17, 18]. Кривая растворимости в этой системе состоит из единственной ветви, которая не упирается ни в одну из сторон треугольника составов вследствие гидролиза церия (IV) в чистой воде и образования гомогенной системы в области высоких концентраций азотной кислоты. Состав равновесной твердой фазы методом остатков Скрейнемакера не определяется. Вероятно, твердая фаза в данной системе является фазой переменного состава.

Результаты политермических исследований систем  $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3\text{—nH}_2\text{O—H}_2\text{O}$  обобщены в [19, 20]. Растворимость нитратов всех лантаноидов увеличивается с ростом температуры, при этом p уменьшается от 6 до 3.

ИК-спектры кристаллогидратов нитратов лантаноидов (III) изучались рядом авторов [9—16, 21—25]. В табл. 7.2 [21] приведены волновые числа полос поглощения нитратогрупп, а в табл. 7.3 [21]—воды в ИК-спектрах кристаллогидратов лантаноидов (III).

Число и положение полос поглощения нитратогрупп для всех приведенных соединений подтверждает координирование нитратогрупп, которые находятся в этих соединениях в состоянии низкой симметрии ( $C_{2v}$ ). Связь нитратогруппа—металл в гидратированных нитратах лантаноидов в значительной степени ковалентна, что следует из величин  $\nu_4\text{—}\nu_1$  для рассматриваемых соединений и их сравнения с соответствующими значениями для щелочных и щелочно-земельных металлов ( $\nu_4\text{—}\nu_1=0$ ) и метилового эфира азотной кислоты ( $\nu_4\text{—}\nu_1=385\text{ см}^{-1}$ ) [22]. Степень ковалентности имеет тенденцию к увеличению от лантана к лютецию с уменьшением кристаллизационной воды. Однако у гек-

Таблица 7.1

Растворимость в системах  $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3\text{—HNO}_3\text{—H}_2\text{O}$  при 25°С

Ln	Растворимость в $\text{H}_2\text{O}$ , масс. %	Растворимость $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ в 100% $\text{HNO}_3$ , масс. %	Состав равновесных твердых фаз	Область существования твердой фазы, масс. %		Метастабильная твердая фаза	Ссылка
				$\text{HNO}_3$	соль		
La	60,27	0,15 (n=6)	$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0—38,8	60,27—28,8	$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	[7]
»	»	»	$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	38,8—41,6	28,8—28,5	$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	»
»	»	»	$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	41,6—58,4	28,5—18,9	—	»
»	»	»	$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	42,6—62,3	29,4—20,4	—	»
»	»	»	$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	62,3—87,8	20,4—1,1	—	»
»	»	»	$\text{La}(\text{NO}_3)_3$	87,8	1,1—0,15	—	»
»	»	»	$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}^*$	0—38,8	62,47—28,8	—	»
Ce	59,15 (n=6)	—	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0—45,2	59,15—20,7	—	[8]
»	»	»	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	45,2—61,0	20,7—13,4	—	[9]
Pr	63,5 (n=5)	0,1	$\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0—37,3	63,5—35,0	—	»
»	»	»	$\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	37,3—55,3	35,0—29,3	—	»
»	»	»	$\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	55,3—92,8	29,3—0,9	—	»
»	»	»	$\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$	>93	0,9—0,1	—	[10]
Nd	60,28 (n=6)	0,1	$\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0—46,0	60,28—25,5	—	»
»	»	»	$\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	46,0—65,5	25,5—18,0	—	»
»	»	»	$\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	65,5—95,0	18,0—0,3	—	»
»	»	»	$\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$	>95	0,3—0,1	—	»

Лантаноид	Растворимость Ln(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·nH <sub>2</sub> O в H <sub>2</sub> O, масс. %	Растворимость Ln(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> в 100% HNO <sub>3</sub> , масс. %	Состав равновесных твердых фаз	Область существования твердой фазы, масс. %		Метаустойчивая твердая фаза	Ссылка
				HNO <sub>3</sub>	соль		
Sm	61,14 (n=5)	1,6±0,2	Sm(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	0—52,2	58,95—14,5	—	[12]
»	»	»	Sm(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O	0—54,0	61,14—13,4	Sm(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O	»
»	»	»	Sm(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·4H <sub>2</sub> O	54,0—65,0	13,4—17,5	—	»
»	»	»	Sm(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·3H <sub>2</sub> O	65,0—70,0	17,5—19,5	—	»
»	»	»	Sm(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	>70,0	19,5—1,5	—	»
Eu	59 (n=6)	~ 0,2	Eu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	0—58,0	59—9,2	Eu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O	[11]
»	»	»	Eu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O	0—56,5	57—12,2	—	»
»	»	»	Eu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·4H <sub>2</sub> O	56,5—60,0	12,2—20,9	—	»
»	»	»	Eu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·3H <sub>2</sub> O	60,0—71,2	20,9—13,6	—	»
»	»	»	Eu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O	71,2—82,0	13,6—4,6	—	»
»	»	»	Eu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	>82,0	4,6—0,2	—	»
Tb	57,90 (n=6)	2,0	Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	0—39,7	57,9—20,8	—	[13]
»	»	»	Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·4H <sub>2</sub> O	39,7—47,2	20,8—16,6	—	»
»	»	»	Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O	47,2—64,8	16,6—6,2	—	»
»	»	»	Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O	64,8—79,3	6,2—9,5	—	»
»	»	»	Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·nHNO <sub>3</sub>	>79,3	9,5—2,0	—	»
Dy	62,9 (n=6)	0,1	Dy(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	0—66,0	62,9—8,8	—	[16]
»	»	»	Dy(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·4H <sub>2</sub> O	66,0—81,5	8,8—4,0	—	»
»	»	»	Dy(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O	81,5—91,0	4,0—5,0	—	»
»	»	»	Dy(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	>91	5,0—0,1	—	»

Лантаноид	Растворимость Ln(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·nH <sub>2</sub> O в H <sub>2</sub> O, масс. %	Растворимость Ln(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> в 100% HNO <sub>3</sub> , масс. %	Состав равновесных твердых фаз	Область существования твердой фазы, масс. %		Метаустойчивая твердая фаза	Ссылка
				HNO <sub>3</sub>	соль		
Ho	54,5 (n=6)	0,1	Ho(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	0—34,1	54,5—32,4	—	[14]
»	»	»	Ho(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·4H <sub>2</sub> O	34,1—70,6	32,4—8,1	—	»
»	»	»	Ho(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O	70,6—75,6	8,1—7,9	—	»
»	»	»	Ho(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·nHNO <sub>3</sub>	>75,6	7,9—0,1	—	»
Er	60,44 (n=6)	0,1	Er(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	0—61,2	60,4—13,0	Tm(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O	[13]
»	»	»	Er(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·4H <sub>2</sub> O	61,2—78,0	13,0—5,5	—	»
»	»	»	Er(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O	78,0—90,4	5,5—5,6	—	»
»	»	»	Er(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	>90,4	5,6—0,1	—	»
Tm	51,2 (n=6)	0,1	Tm(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	0—39,6	51,2—28,7	—	[15]
»	»	»	Tm(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O	0—34,8	65,7—34,6	—	»
»	»	»	Tm(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·4H <sub>2</sub> O	39,6—50,2	28,7—21,9	—	»
»	»	»	Tm(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O	50,2—68,4	21,9—7,4	—	»
»	»	»	Tm(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	>68,4	7,4—0,1	—	»
Yb	50,9 (n=6)	0,1	Yb(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0—59,3	59,9—12,7	—	[14]
»	»	»	Yb(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	59,3—74,5	12,7—5,8	—	»
»	»	»	Yb(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·4H <sub>2</sub> O	74,5—78,2	5,8—6,0	—	»
»	»	»	Yb(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	>78,2	6,0—0,1	—	»

Волновые числа полос поглощения нитратогрупп в ИК-спектрах кристаллогидратов нитратов лантаноидов (см<sup>-1</sup>)

Соединение	$\nu_1 (A_1)$	$\nu_2 (A_1)$	$\nu_3 (A_1)$	$\nu_4 (B_1)$
La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	1310 с.	1048 с.	730 ср., 742 с.	1450 с., 1460 пл.
La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·4H <sub>2</sub> O	1310 с., 1340 пл.	1045 с., 1055 сл.	720 сл., 750 с.	1440 пл., 1465 с.
Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·4H <sub>2</sub> O	1310 с., 1335 ср.	1045 с., 1060 сл.	725 ср., 750 с., 755 пл.	1445 ср., 1470 с.
Pr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	1290 пл., 1320 с.	1038 с., 1048 ср.	725 ср., 743 с., 770 пл.	1460 с., 1485 пл.
Pr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·4H <sub>2</sub> O	1310 с., 1340 ср.	1050 с.	725 сл., 750 с.	1445 ср., 1470 с.
Nd(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	1240 с., 1330 с.	1040 с., 1048 ср.	725 ср., 740 с.	1460 с., 1510 пл.
Nd(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·4H <sub>2</sub> O	1290 ср., 1320 с., 1345 ср.	1038 с., 1048 ср.	725 сл., 748 с., 755 пл.	1460 с., 1495 сл.
Sm(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	1295 с., 1320 с.	1040 с., 1050 сл.	730 с., 745 пл., 750 сл.	1460 с., 1500 пл.
Sm(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·4H <sub>2</sub> O	1300 с., 1360 ср.	1030 с., 1040 пл.	730 сл., 750 сл.	1460 с., 1500 пл.
Eu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	1295 ср., 1330 с.	1030 с., 1050 ср.	730 сл., 745 с.	1455 с., 1495 пл.
Eu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·4H <sub>2</sub> O	1280 ср., 1300 с., 1320 сл.	1030 с., 1050 ср.	730 с.	1495 с., 1520 пл.
Gd(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	1290 с., 1330 с.	1038 с., 1050 ср.	725 с., 750 с.	1460 с., 1485 сл.
Gd(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·4H <sub>2</sub> O	1280 пл., 1295 с., 1320 пл.	1030 с., 1050 ср.	750 с.	1495 с., 1515 пл.
Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	1300 пл., 1330 с.	1040 с., 1050 ср.	730 ср., 750 с.	1470 с., 1500 пл.
Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·4H <sub>2</sub> O	1280 сл., 1300 с., 1325 сл.	1030 с., 1050 ср.	750 с.	1495 с., 1515 пл.
Dy(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	1300 сл., 1330 с., 1345 пл.	1030 с., 1050 ср.	730 пл., 755 с.	1465 с., 1500 пл.
Dy(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·4H <sub>2</sub> O	1280 с., 1298 с.	1040 с., 1050 ср.	720 сл., 755 с.	1495 с., 1515 сл.
Ho(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	1300 сл., 1330 с.	1030 с., 1050 ср.	725 ср., 755 с.	1465 с., 1500 пл.
Ho(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·4H <sub>2</sub> O	1285 с., 1305 с., 1330 сл.	1030 с., 1050 ср.	715 сл., 755 с.	1495 с., 1520 сл.
Er(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	1300 с.	1030 с., 1045 пл.	728 сл., 735 сл., 752 с.	1490 с., 1520 пл.
Er(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·4H <sub>2</sub> O	1285 пл., 1300 с., 1330 пл.	1030 с., 1050 ср.	755 с.	1490 с., 1515 сл.
Tm(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O	1295 с., 1340 пл.	1032 с., 1050 ср.	755 с.	1495 с., 1520 пл.
Tm(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·4H <sub>2</sub> O	1285 сл., 1305 с., 1330 пл.	1035 с., 1050 ср.	725 сл., 755 с.	1490 с., 1520 сл.
Yb(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O	1290 с., 1315 с.	1040 с., 1045 сл.	745 пл., 755 с.	1480 с., 1520 сл.
Yb(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·4H <sub>2</sub> O	320 ср., 1350 с.	1055 с.	730 ср., 760 с.	1485 с.
Lu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O	1290 с., 1360 сл.	1040 с., 1050 сл.	760 с.	1465 с., 1530 сл.
Lu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·4H <sub>2</sub> O	1290 с., 1320 с.	1040 с., 1050 сл.	760 с., 768 пл.	1500 с., 1525 пл.

Примечания. с — сильный, ср. — средний, сл. — слабый, оч. сл. — очень слабый, пл. — плечо.

Волновые числа полос поглощения воды в ИК-спектрах кристаллогидратов нитратов лантаноидов (см<sup>-1</sup>)

Лантаноид	Либрационные колебания	Деформационные колебания	Валентные колебания
Гексагидраты			
La	630—680	1650 с., 1664 пл.	3240 ср., 3400 ср., 3500 с.
Ce	620—700	1650 с., 1664 пл.	3240 оч. сл., 3400 с.
Pr	600—680	1629 с., 1650—60 с.	3200 с., 3300 ср., 3470 с., 3565 сл.
Nd	600—680	1632 с., 1665 ср.	3200 оч. сл., 3460 ср., 3540 ср.
Sm	600—680	1636 с., 1670 ср.	3200 оч. сл., 3460 ср., 3560 ср.
Eu	620—700	1628 с., 1660 ср.	3200 ср., 3450 ср., 3530 сл.
Gd	600—680	1625 с., 1665 с.	3200 ср., 3450 ср., 3525 сл.
Tb	610—690	1632 с., 1665 ср.	3200 ср., 3455 ср., 3540 ср.
Dy	610—690	1630 с., 1662 с.	3200 ср., 3460 ср., 3540 ср.
Ho	610—680	1630 с., 1663 с.	3200 ср., 3460 ср., 3550 ср.
Er	—	1640 с., 1665 пл.	широкая полоса 3100—3600
Tm	—	1640—1660	широкая полоса 3100—3630
Пентагидраты			
Tm	580—720	1640 с., 1665 сл.	3200 сл., 3360 сл., 3480 сл., 3560 ср.
Yb	580—720	1640 с., 1662 ср.	3220 оч. сл., 3470 сл., 3560 ср.
Lu	580—720	1640 с., 1660 ср.	3220 оч. сл., 3440 оч. сл., 3570 ср.
Тетрагидраты			
La	500—640	1615 сл., 1647 с.	3235 ср., 3400 с., 3450 сл., 3510 ср.
Ce	500—640	1680 сл., 1645 с.	3235 ср., 3400 ср., 3450 сл., 3500 ср.
Pr	500—640	1618 сл., 1645 с.	3230 ср., 3390 с., 3450 сл., 3500 ср.
Nd	500—650	1630 ср., 1645 с.	3210 ср., 3490 ср.
Sm	500—650	1640 с., 1660 оч. сл.	3215 ср., 3360 ср., 3500 ср., 3560 сл.
Eu	550—700	1640 с., 1660 пл.	3215 ср., 3385 ср., 3500 ср.
Gd	550—700	1633 с., 1655 сл. пл.	3225 ср., 3370 ср., 3500 ср., 3550 ср.
Tb	500—720	1635 с., 1659 сл.	3225 ср., 3370 ср., 3500 ср., 3555 ср.
Dy	500—720	1632 с., 1660 сл.	3225 ср., 3370 ср., 3500 ср., 3555 ср.
Ho	500—720	1639 с., 1662 сл.	3230 ср., 3370 ср., 3500 ср., 3565 ср.
Er	500—700	1635 с., 1658 сл.	3220 ср., 3370 ср., 3480 ср., 3560 ср.
Tm	500—710	1640 с., 1663 сл.	3220 ср., 3365 сл., 3480 сл., 3560 сл.
Yb	500—700	1650 с.	3250 ср., 3395 с., 3460 сл.
Lu	500—720	1635 с., 1665 пл.	3220 ср., 3365 ср., 3490 ср.

сагидратов нитратов диспрозия, европия, гольмия и тетрагидрата нитрата иттербия ковалентность значительно ниже, чем у их ближайших соседей. Дентатность нитратогруппы в гекса- и тетрагидратах равна двум, а в дигидратах и безводных солях имеются также и тридентатные нитратогруппы [26].

В области либрационных колебаний воды ( $500-700 \text{ см}^{-1}$ ) проявляется широкая полоса средней интенсивности, которая свидетельствует об образовании координационной связи металл—вода.

Анализ ИК-спектров в области деформационных и валентных колебаний воды показывает, что в рассматриваемых соединениях имеется несколько видов неравноценных молекул воды. В соответствии с приведенными выше рентгенографическими данными можно предполагать наличие молекул воды 1) координационно связанных с атомами лантаноида, 2) участвующих в водородных связях с нитратогруппами и между собой.

Структуре нитратов лантаноидов в растворе в последние годы посвящено значительное число работ [27—36]. В них на основе различных методов экспериментальных исследований делаются выводы об образовании комплексов  $\text{LnNO}_3^{2+}$ ,  $\text{Ln}(\text{NO}_3)_2^+$   $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3^{2-}$ , а также обсуждаются вопросы гидратации и сольватации.

Во внутренней сфере катионных комплексов всегда находится некоторое число молекул воды [27], нитрат-ионы могут находиться как во внутренней, так и во внешней сфере [33]. Нитрат-ионы могут быть моно- и бидентатными [29]. В концентрированных растворах установлено существование полимерных цепочек  $\dots\text{GdN}(\text{—O})\text{O}\dots\text{Gd}\dots\text{ON}(\text{—O})\text{O}\dots\text{Gd}$  [29], которые разрушаются при разбавлении и нагревании.

Гидратные числа нитратов лантаноидов существенно зависят от природы катиона, но как их абсолютные значения, так и характер их изменения от лантана к лютецию нельзя считать однозначно установленными [32, 34, 36]. Например, по данным [43] гидратные числа нитратов лантаноидов имеют следующие значения: La—11,6; Ce—15,6; Pr—9,1; Nd—8,8; Sm—16,8; Gd—9,5; Er—17,5; Dy—16,4.

Подробно изучены плотности и кажущиеся молярные объемы [37], относительные вязкости [38] и электропроводность [39] водных растворов нитратов лантаноидов. Получены полуэмпирические уравнения, описывающие зависимость этих свойств от концентрации растворов и порядкового номера лантаноида. В работе [40] приведены коэффициенты активности, осмотические коэффициенты, активность воды в водных растворах нитратов лантаноидов, определенные изопиестическим методом в

широком диапазоне концентраций. Все свойства, изученные в [37—40], отражают сложное строение нитратов лантаноидов в водных растворах, которое пока еще не поддается количественной интерпретации. В работах [37—40] отмечается влияние анионов на свойства растворов, что приводит к существенным различиям в количественных значениях свойств растворов нитратов, хлоридов и перхлоратов.

**Термодинамика.** Теплоты растворения безводных нитратов лантаноидов и их кристаллогидратов в воде измерены Афанасьевым с сотрудниками. Из табл. 7.4, видно, что все изучен-

Таблица 7.4

Теплота растворения ( $\Delta H_p$ )  $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (г), ккал/моль

Лантаноид	$n\text{H}_2\text{O}$	$\Delta H_p$
La	$5,97 \pm 0,01$	$5,443 \pm 0,013$
»	$3,99 \pm 0,01$	$1,383 \pm 0,009$
»	0	$-17,3 \pm 0,3$
Ce	$5,95 \pm 0,02$	$4,907 \pm 0,011$
»	$3,98 \pm 0,02$	$1,310 \pm 0,015$
»	0	$-21,3 \pm 0,3$
Pr	$5,96 \pm 0,01$	$4,835 \pm 0,023$
»	$3,98 \pm 0,06$	$0,917 \pm 0,018$
»	0	$-22,7 \pm 0,6$
Nd	$6,01 \pm 0,01$	$4,239 \pm 0,024$
»	$4,02 \pm 0,02$	$0,182 \pm 0,009$
»	0	$-20,3 \pm 0,6$
Sm	$6,02 \pm 0,04$	$4,154 \pm 0,017$
»	$3,97 \pm 0,01$	$-1,645 \pm 0,017$
»	0	$-23,7 \pm 0,8$
Eu	$5,99 \pm 0,02$	$4,457 \pm 0,022$
»	$4,00 \pm 0,01$	$-0,833 \pm 0,013$
Gd	$5,96 \pm 0,03$	$3,918 \pm 0,024$
»	$3,96 \pm 0,02$	$-2,932 \pm 0,023$
Tb	$5,99 \pm 0,02$	$2,900 \pm 0,026$
»	$3,98 \pm 0,02$	$-3,289 \pm 0,022$
Dy	$5,95 \pm 0,06$	$2,613 \pm 0,023$
»	$3,96 \pm 0,02$	$-3,227 \pm 0,020$
Ho	$5,98 \pm 0,01$	$2,023 \pm 0,021$
»	$3,98 \pm 0,02$	$-2,076 \pm 0,016$
Er	$5,97 \pm 0,02$	$-0,491 \pm 0,018$
»	$3,96 \pm 0,02$	$-3,547 \pm 0,013$
Tm	$6,01 \pm 0,01$	$-0,198 \pm 0,105$
»	$4,97 \pm 0,03$	$-1,174 \pm 0,015$
»	$3,99 \pm 0,02$	$-3,653 \pm 0,020$
Yb	$5,01 \pm 0,01$	$-1,477 \pm 0,030$
»	$3,98 \pm 0,03$	$-4,049 \pm 0,029$
Lu	$5,00 \pm 0,03$	$-2,363 \pm 0,013$
»	$3,97 \pm 0,00$	$-5,151 \pm 0,018$

ные безводные нитраты растворяются в воде со значительным выделением тепла, причем энтальпия растворения растет от лантана к самарию с нарушением монотонности на неодиме. Из энтальпий растворения рассчитаны стандартные энтальпии образования безводных нитратов (табл. 7.5). Они уменьшаются

Таблица 7.5

Стандартные энтальпии образования нитратов лантаноидов в твердом состоянии  $-\Delta H_{f298}^0$ , ккал/моль

Лантаноид	Лантаноид			
	$\text{Ln}(\text{NO}_3)_3, \text{K}$	$\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}, \text{K}$	$\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}, \text{K}$	$\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}, \text{K}$
La	299,85±0,35	519,29±0,40	591,49±0,35	732,27±0,35
Ce	294,51±0,39	515,08±0,39	590,78±0,25	731,01±0,25
Pr	294,51±0,68	517,90±0,46	591,39±0,33	731,94±0,33
Nd	294,61±0,54	511,0±0,5	588,35±0,37	729,04±0,37
Sm	289,7±1,0	513,5±1,2	585,13±0,64	727,55±0,64
Eu	—	492,4±1,4	556,6±1,0	708,6±1,0
Gd	—	509,2±1,1	582,49±0,36	725,97±0,37
Tb	—	511,9±0,49	584,78±0,41	727,60±0,41
Dy	—	511,6±2,1	584,7±2,0	727,2±2,0
Ho	—	—	591,59±0,41	732,32±0,41
Er	—	$\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	587,1±0,7	726,8±0,7
Tm	—	657,61±0,54	586,82±0,54	726,90±0,55
Yb	—	650,1±0,7	579,2±0,7	—
Lu	—	647,9±2,0	576,8±2,0	—

от лантана к самарию, но в случае неодима монотонность нарушается, что может быть связано с наличием внутри цериевой группы двух изоструктурных подгрупп, на существование которых указывают оптические свойства нитратов лантаноидов, а также рентгенографические исследования [24].

Экзотермичность процесса растворения как гекса-, так и тетрагидратов нитратов лантаноидов возрастает от лантана к лютецию с нарушением монотонности в цериевой подгруппе на европии, а в иттриевой — на тулии, в случае гексагидратов, и на гольмии — в случае тетрагидратов. Стандартные энтальпии образования названных соединений в том же направлении уменьшаются с нарушением монотонности на Pr, Eu, Ho (табл. 7.4 и 7.5) [41—46].

При изучении энтальпий разбавления водных растворов нитратов лантана и иттербия Ланге [47] и Спеддинг [48] на-

шли энтальпию разбавления как функцию моляльности (m):  $\Delta H_{\text{разб.}} = 6100 \sqrt{m}$  ккал/моль. Подробно энтальпии разбавления водных растворов нитратов лантаноидов изучены позднее [49].

Для кристаллогидратов основного и среднего нитратов церия (IV) определены энтальпии растворения в воде [50, 51] и вычислены стандартные энтальпии образования (табл. 7.6). Ис-

Таблица 7.6

Энтальпии растворения нитратов церия (IV) в воде при 25°С и их стандартные энтальпии образования ( $\Delta H_f^0$ ), ккал/моль

Соединение и его состояние	$\Delta H_{\text{раств.}}$	$\Delta H_f^0$
$\text{Ce}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{т})$	12,34±0,30	-685,5
$\text{CeOH}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{т})$	7,13±0,05	-594,3

следования давления диссоциации гекса- и тетрагидратов нитратов лантаноидов проведены Афанасьевым с сотрудниками [52—56]. Давление паров воды измеряли с помощью мембранных нуль-манометров при температурах 20—90°С.

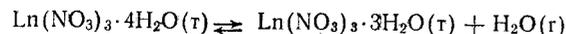
Из экспериментальных данных вычислены изменения стандартных энтальпий, энергии Гиббса и энтропии реакций разложения гекса- и тетрагидратов нитратов лантаноидов на тетра- и тригидраты соответственно и газообразную или жидкую воду (табл. 7.7).

Таблица 7.7

Термодинамические характеристики реакций дегидратации кристаллогидратов нитратов лантаноидов

Лантаноид	Лантаноид			
	$\Delta H^0$ , ккал/моль	$\Delta G^0$ ккал/моль	$\Delta S$ , э. е.	$\Delta H$ (для $\text{H}_2\text{O}_{\text{ж}}$ ) ккал/моль
$\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{т}) \rightleftharpoons \text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{т}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{г})$				
La	24,3±0,3	5,84±0,08	62,0±1,0	1,7±0,15
Ce	24,6±0,1	5,70±0,03	63,4±0,4	1,8±0,10
Pr	24,4±0,5	6,03±0,06	62,0±2,0	1,7±0,25
Nd	24,3±0,2	6,06±0,03	61,0±0,8	1,7±0,10
Sm	25,0±0,1	5,89±0,04	64,0±1,0	2,0±0,05
Eu	24,6±0,3	5,72±0,04	63,0±1,0	1,8±0,15
Gd	24,6±0,2	5,56±0,02	64,0±0,8	1,8±0,10
Tb	22,6±0,4	5,56±0,01	56,2±0,2	0,8±0,2

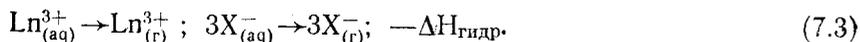
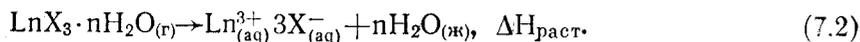
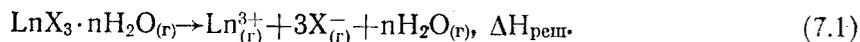
Лантаноид	$\Delta H^0$ , ккал/моль	$\Delta G^0$ , ккал/моль	$\Delta S$ , э. е.	$\Delta H$ (для $H_2O_{ж}$ ) ккал/моль
-----------	--------------------------	--------------------------	--------------------	---



La	14,4±0,2	3,86±0,03	35,2±0,8	3,9±0,20
Ce	17,9±0,3	4,71±0,03	44,0±1,0	7,4±0,30
Pr	15,8±0,2	4,43±0,01	38,3±0,7	5,3±0,20
Nd	19,5±0,3	5,13±0,03	48,0±0,0	9,0±0,30
Sm	13,8±0,06	3,74±0,01	33,8±0,2	3,8±0,10
Eu	16,4±0,00	4,28±0,004	40,6±0,6	5,8±0,19
Gd	15,56±0,14	4,10±0,003	38,5±0,5	5,06±0,14
Tb	15,05±0,08	3,91±0,01	37,3±0,3	4,55±0,08
Dy	15,27±0,08	3,88±0,01	38,2±0,3	4,77±0,08

Полученные данные позволяют сделать вывод о том, что пятая и шестая молекулы воды в гексагидратах нитратов лантаноидов связаны сравнительно слабо и прочность связи их практически не зависит от природы лантаноида, что находится в соответствии с результатами изучения их термического разложения и рентгенографического исследования [4—6]. Четвертая молекула воды связана прочнее, и термодинамические параметры, относящиеся к реакции дегидратации тетрагидратов, не монотонно изменяются от лантана к диспрозию, что может быть качественно объяснено теорией кристаллического поля лигандов [55].

Энергии кристаллических решеток гекса-, тетрагидратов и безводных нитратов, а также кристаллогидратов и безводных хлоридов лантаноидов могут быть рассчитаны по уравнению Капустинского или с использованием следующего термохимического цикла:



Таким образом,  $\Delta H_{реш.} = \Delta H_{раст.} - \Delta H_{гидр.} + \Delta H_{исп.}$

В уравнениях (7.1)—(7.4)  $X=NO_3^-$ ,  $Se^-$ , а  $n$  изменяется от 0 до 7. Данные по энтальпиям гидратации взяты из [57]. На рис. 7.1 показана зависимость энергии кристаллической решетки

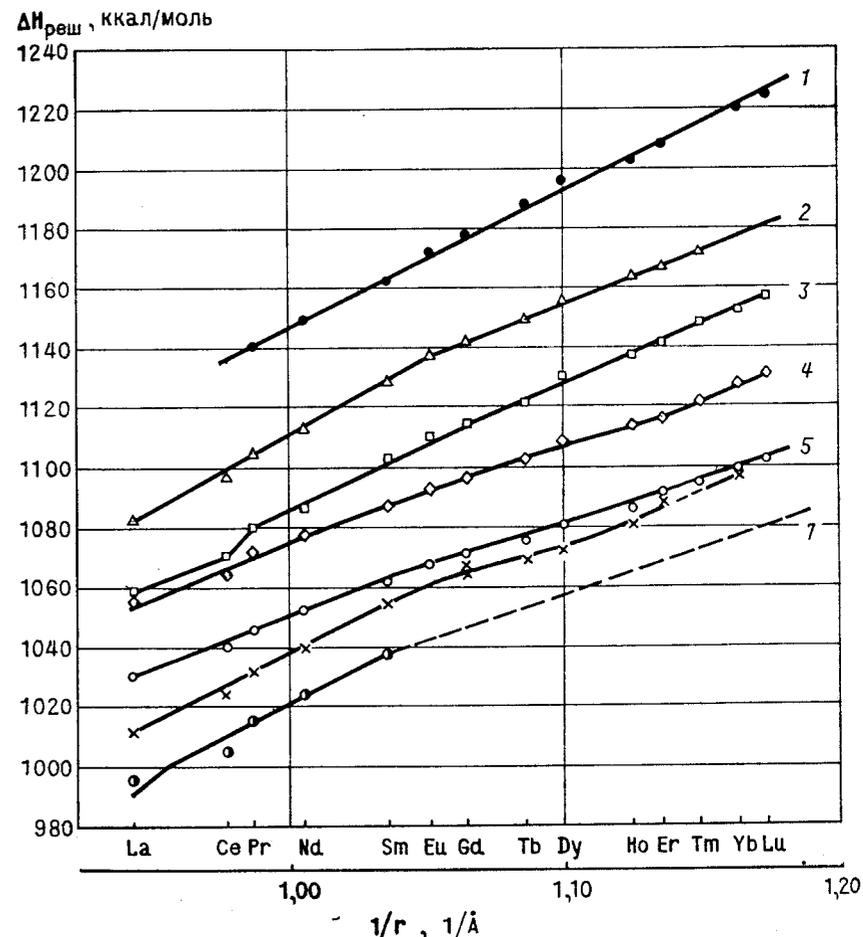
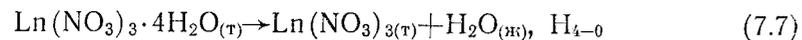
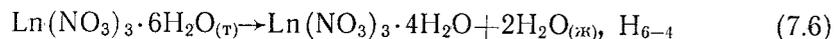


Рис. 7.1. Зависимость энергий кристаллических решеток ( $H_{реш.}$ ) нитратов и хлоридов лантаноидов от обратного радиуса иона лантаноида. 1 — по уравнениям типа (7.1.) — (7.4.) для гексагидратов хлоридов; 2 — по уравнениям типа (7.1.) — (7.4.) для гексагидратов нитратов; 3 — по уравнениям типа (7.1.) — (7.4.) для тетрагидратов нитратов; 4 — по уравнению Капустинского для безводных хлоридов; 5 — по уравнению Капустинского для безводных нитратов; 6 — по уравнениям типа (7.1.) — (7.3.) для безводных хлоридов; 7 — по уравнениям типа (7.1.) — (7.3.) для безводных нитратов

нитратов и хлоридов лантаноидов от обратного радиуса иона лантаноида. Энергии решеток, рассчитанные по уравнению Капустинского, в обоих случаях несколько завышены по сравнению с рассчитанными по гермохимическому циклу, причем в начале ряда это расхождение (для безводных хлоридов) составляет около 45 ккал, а в конце — 30 ккал. Учитывая эту тенденцию, а также то, что для безводных нитратов расчет энергий решеток из термохимического цикла возможен только для элементов от лантана до самария, кривая VII на рис. 7.1 была проэкстраполирована вплоть до лютеция. И из расчетных значений энергий кристаллических решеток безводных нитратов, найденных с помощью экстраполяции, были вычислены теплоты дегидратации от тетрагидратов до безводных нитратов европия—лютеция по уравнению:

$$\Delta H_{\text{реш.крст.}} - \Delta H_{\text{реш.безв.соли}} = \Delta H_{\text{дегидр.}} \text{H}_2\text{O}_{(г)} \quad (7.5)$$

Энтальпии дегидратации, рассчитанные таким образом и приведенные к молю  $\text{H}_2\text{O}_{(ж)}$ , представлены на рис. 7.2 совместно с энтальпиями дегидратации кристаллогидратов нитратов лантаноидов, вычисленными по реакциям:



с использованием величин стандартных энтальпий образования безводных нитратов и их кристаллогидратов (табл. 7.5), а также по данным тензометрических работ (табл. 7.7). Кроме того, на рис. 7.2 даны теплоты дегидратации хлоридов лантаноидов по [58] и по [59], приведенные к  $25^\circ\text{C}$ . Кривые II, III, IV и VI на рис. 7.2 дают усредненное значение энтальпий дегидратации либо от гексагидратов до безводных, либо от тетрагидратов до безводных как для хлоридов, так и для нитратов.

Анализируя энтальпии дегидратации кристаллогидратов нитратов лантаноидов, рассчитанные из тензиметрических данных (кривая I) и определенные с помощью калориметрического метода (кривая II) по реакциям (7.6)—(7.7), следует сказать, что значительные отличия между  $\Delta H_{4-0}$  и  $\Delta H_{6-4}$  для ряда элементов, по-видимому, следует объяснять неравноценностью четырех молекул воды в тетрагидрате ( $\Delta H_{4-0}$  рассчитывалось из предположения, что все четыре молекулы воды одинаково связаны с ионом лантаноида). Как видно из рис. 7.2, усреднение несколько сглаживает зависимость как для нитратов (кривая II и III), так

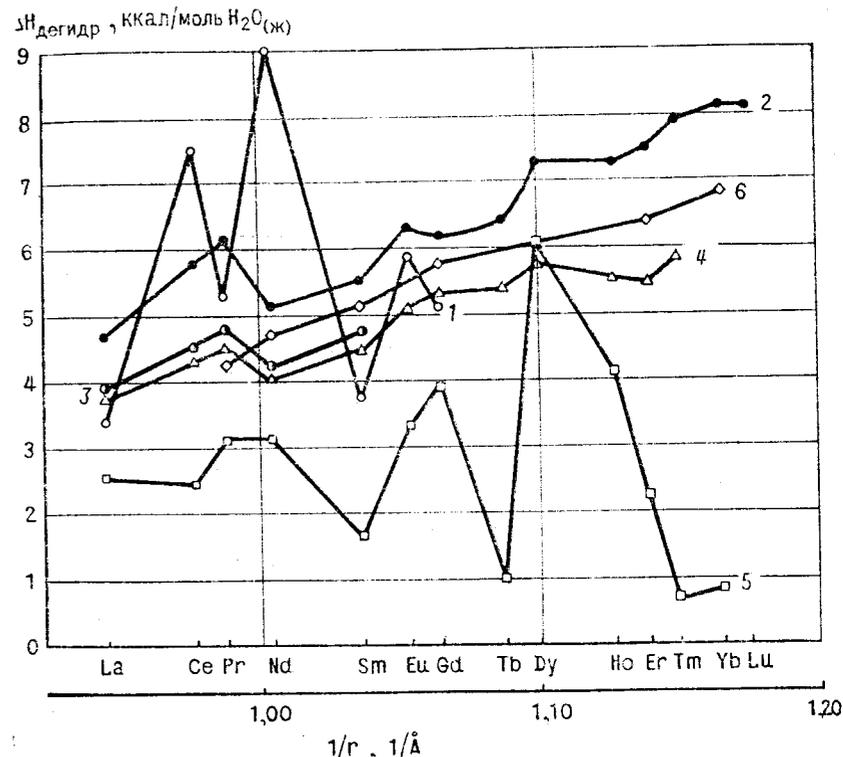


Рис. 7.2. Зависимость энтальпий гидратации нитратов и хлоридов лантаноидов от обратного радиуса иона лантаноида.

Нитраты: 1 —  $\Delta H_{4-3}$  по тензиметрическим данным; 2 —  $\Delta H_{4-0}$  по термохимическому циклу; 3 —  $\Delta H_{6-0}$  по уравнению типа (7.6); 4 —  $\Delta H_{6-0}$  по разности энергий решеток кристаллогидрата и безводной соли.

Хлориды: 5 —  $\Delta H_{1-0}$  по [59]; 6 —  $\Delta H_{6-0}$  по [58]

и для хлоридов (кривая IV) в силу того, что последние молекулы воды связаны слабее, но приблизительно одинаково по ряду, независимо от лантаноида. Поэтому различия, свойственные для «первых» молекул воды (кривая I и V), при таком усреднении уменьшаются.

В кристаллогидрате возможны три типа взаимодействия между центральным ионом лантаноида и молекулами воды: 1) ион-дипольное взаимодействие, зависящее от радиусов лантаноида и дипольной молекулы; 2) донорно-акцепторное взаимодействие, обусловленное переходом пары электронов от молекулы воды на 4f-орбитали лантаноида, энергия которого за-

висит от расщепления 4f-орбиталей в кристаллическом поле и определяется теорией кристаллического поля лигандов; 3) водородная связь через ион  $\text{NO}_3^-$  или через молекулу воды, связанную с ионом лантаноида по первым двум механизмам, при этом природа лантаноида не оказывает прямого влияния на энергию связи воды.

Для изученных кристаллогидратов достаточно надежно доказано, что энтальпии дегидратации для пятой и шестой молекул воды практически не зависят от природы лантаноида, т. е. они удерживаются в кристаллогидрате исключительно за счет водородных связей. Энергия ион-дипольного взаимодействия, пропорциональная квадрату обратного радиуса иона лантаноида, должна относительно плавно возрастать от лантана к лютецию. Однако на рис. 7.2 видно, что в ряде случаев энтальпии дегидратации имеют очень сложный характер изменения, что, очевидно, может быть объяснено существенным вкладом в общую энергию взаимодействия донорно-акцепторной составляющей. В связи с низкой симметрией кристаллического поля затруднительно провести количественную оценку этой составляющей. Качественная оценка ее дана в [55].

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Иверова В. И. и др. — ЖФХ, 28, 1, 314 (1955).
2. Наран-Сабо И. Неорганическая кристаллохимия. Будапешт, 1969.
3. Eriksson B., Larsson L. O., Niinisto L. — J. Chem. Chem. Soc. Commun., 14, 616 (1978).
4. Володина Г. В., Руманова И. М., Белов Н. В. — Кристаллография, 6, 919 (1961).
5. Руманова И. М., Володина Г. Ф., Белов Н. В. — Кристаллография, 9, 642 (1964).
6. Fuller C. C., Jacobson R. A. — Cryst. Struct. Commun., 5, 349 (1976).
7. Миронов К. Е., Попов А. П., Хрипин Л. А. — ЖНХ, 11, 2789 (1966).
8. Ангелов И. И. Тр. Всесоюзного н.-и. ин-та химических реактивов, вып. 22, 1958.
9. Миронов К. Е., Синицына Е. Д., Попов А. П. — Изв. Сибирск. отд. АН СССР, 11, вып. 3, 48 (1964).
10. Миронов К. Е., Синицына Е. Д. — Изв. Сибирск. отд. АН СССР, 11, вып. 3, 3 (1963).
11. Миронов К. Е. и др. — ЖФХ, 16, 2769 (1971).
12. Миронов К. Е., Синицына Е. Д., Попов А. П. — ЖНХ, 11, 10, 2361 (1966).
13. Афанасьев Ю. А., Ажица Л. Т., Шаханова Н. А. — ЖНХ, 22, 12, 3331 (1977).
14. Афанасьев Ю. А., Ажица Л. Т. — ЖНХ, 21, 8, 2284 (1976).
15. Афанасьев Ю. А., Ажица Л. Т., Линник Н. В. — ЖНХ, 21, 6, 1661 (1976).

16. Афанасьев Ю. А., Ажица Л. Т. — ЖНХ, 24, 2, 550 (1979).
17. Николаев А. В., Рябинин А. И., Афанасьев Ю. А. — ЖНХ, 12, 4, 1019 (1967).
18. Николаев А. В., Рябинин А. И., Афанасьев Ю. А. — ДАН, 150, 4, 820 (1963).
19. Проценко П. И., Разумовская О. Н., Брыкова Н. А. Справочник по растворимости нитритных и нитратных солевых систем. Л., 1971.
20. Киргинцев А. Н., Трушников Л. Н., Лаврентьева В. Г. Растворимость неорганических веществ в воде. Л., 1972.
21. Королева Л. И. Дисс. на соиск. уч. степени канд. хим. наук, 1972.
22. Иванов-Эмин Б. Н. и др. — ЖНХ, 17, 11, 2888 (1972).
23. Харзеева С. Э., Серебренников В. В. — В кн.: Химические свойства соединений редкоземельных элементов. М., 1973, с. 10.
24. Миронов К. Е. и др. — В кн.: Химические свойства соединений редкоземельных элементов. М., 1973, с. 18.
25. Bunzli J. C.-G., Yersin J.-R. — Helv. chim. acta, 61, 762 (1978).
26. Золин В. Ф. и др. — ЖПС, 19, 1, 74 (1973).
27. Волейшени В., Яронис Э. — Научн. тр. высш. учеб. заведений ЛитССР, 6, 33 (1974).
28. Щуров В. А., Романов Т. М. — Уч. зап. Перм. ун-та, 289, 42 (1973).
29. Nelson D. Z., Irish D. E. — J. Chem. Phys., 54, 4479 (1971).
30. Bell J. T., Thompson C. C., Helton D. M. — J. Phys. Chem., 73, 3338 (1969).
31. Anagnostopoulos A., Sakellaris P. O. — J. Inorg. and Nucl. Chem., 32, 1740 (1970).
32. Турцева Г. И., Глизерман В. И. — Вестник МГУ. Химия, 14, 1, 51 (1973).
33. Silber H. B., Fowler J. — J. Phys. Chem., 80, 1451 (1976).
34. Волейшени В., Волейшис А., Яронис Э. — Науч. тр. высш. учеб. заведений ЛитССР, 8, 16 (1976).
35. Полуэктов Н. С., Эфрюшина Н. П. — УХЖ, 37, 7, 607 (1971).
36. Jezowska-Tozebiatowska B. — Bull. Acad. pol. sci. chim., 25, 649 (1977).
37. Spedding F. H. e. a. — J. Chem. Phys., 79, 1087 (1975).
38. Spedding F. H., Shiers L. E., Rand J. A. — J. Chem. and Eng. Data, 20, 1, 88 (1975).
39. Rand J. A., Spedding F. H. — J. Phys. Chem., 79, 3, 257 (1975).
40. Rand J. A. e. a. — J. Chem. and Eng. Data, 22, 3, 337 (1977).
41. Афанасьев Ю. А., Старостин, Попов А. П. — В кн.: Термодинамические и термохимические константы. М., 1970, с. 209.
42. Королева Т. И., Афанасьев Ю. А., Дурасов В. Б. — Изв. АН СССР. Химия, 3, 480 (1971).
43. Афанасьев Ю. А., Королева Т. И. — Изв. СО АН СССР. Химия, 3, 14 (1971).
44. Афанасьев Ю. А., Королева Т. И. — Изв. СО АН СССР. Химия, 5, 143 (1971).
45. Афанасьев Ю. А., Королева Т. И. — Радиохимия, 15, 2, 249 (1973).
46. Королева Т. И., Афанасьев Ю. А. — Изв. СО АН СССР. Химия, 2, 20 (1971).
47. Lange E., Miederer W. — Z. Electrochem., 60, 362 (1956).
48. Spedding F. H., Eberts W., Haumann A. W. — J. Am. Chem. Soc., 81, 23 (1959).
49. Spedding F. H. e. a. — J. Chem. and Eng. Data, 21, 4, 474 (1976).

50. Афанасьев Ю. А., Рябинин А. И., Королева Т. И. — ЖФХ, **39**, 9, 2296 (1965).
51. Николаев А. В. и др. — ДАН, **159**, 4, 851 (1964).
52. Афанасьев Ю. А. и др. — Радиохимия, **11**, 5, 603 (1969).
53. Афанасьев Ю. А. и др. — Радиохимия, **11**, 5, 605 (1969).
54. Афанасьев Ю. А., Украинцева Э. А., Шевелев Г. В. — Радиохимия, **12**, 42, 668 (1970).
55. Афанасьев Ю. А. и др. — Радиохимия, **15**, 2, 205 (1973).
56. Украинцева Э. А., Афанасьев Ю. А. — В кн.: Химия парообразных неорганических соединений и процессов парообразования. (Материалы Всесоюзной конференции). Минск, 1973, с. 201.
57. Morss L. R. — J. Phys. Chem., **75**, 3, 292 (1971).
58. Spedding F. H., Flynn J. P. — J. Am. Chem. Soc., **76**, 1, 1447 (1954).
59. Ashcroft S. J., Mortimer C. T. — J. Less-Common Metals, **14**, 2, 403 (1968).

## Глава 8. СУЛЬФАТЫ ЛАНТАНОИДОВ

**Строение.** Анализ кристаллохимии сульфатов лантаноидов дан в работе [1], однако со времени ее публикации появился ряд новых исследований [2—12]. Сводка данных о структуре сульфатов лантаноидов приведена в табл. 8.1, из которой следует, что структурные данные имеются лишь для легких лантаноидов и иттербия.

Наиболее подробно в структурном отношении изучен сульфат церия (IV). Для него имеются данные о структуре безводной соли [9], ее тетрагидрата [10] и двух основных солей в гидратированной форме [11, 12].

Анализ работ [1—8], а также табл. 8.1, показывает, что большинство сульфатов трехвалентных лантаноидов кристаллизуется в моноклинной сингонии, координационные полиэдры представляют собой трехшапочные призмы или искаженные антипризмы, часть координационных мест в которых всегда занимают молекулы воды, координационное число лантаноида обычно равно 9, сравнительно редко 8. Межатомные расстояния Ln—O в сульфатах трехвалентных лантаноидов составляют 2,4—2,8 Å для легких лантаноидов и 2,2—2,4 Å для иттербия, в сульфатах церия (IV)—2,1—2,4 Å. Для церия (IV) характерно координационное число 8.

В ряде случаев [2,4—6,11] атомы металла и сульфатные группы образуют слои или цепочки, связанные между собой водородными связями.

Сульфаты двухвалентных лантаноидов обычно считают аналогами сульфатов бария в связи с их низкой растворимостью. Так, по данным [13], растворимость  $\text{EuSO}_4$  составляет при 25°C  $1,08 \cdot 10^{-4}$  моль/л, а  $\text{PR} = 1,18 \cdot 10^{-8}$  моль<sup>2</sup>/л<sup>2</sup>.

Сульфаты трехвалентных лантаноидов и церия (IV) сравнительно хорошо растворимы в воде, при повышении температуры их растворимость уменьшается [14].

Гидратность равновесных твердых фаз изменяется только в случае церия. В цериевой подгруппе при всех температурах

## Структурные характеристики сульфатов лантаноидов

Соединение	Тип крист. решетки	Федор. группа	Коорд. число	$\alpha$ , град	b, Å	c, Å	$\rho_{изм}$	$\beta^0$ град.	d, Å			
									Ln—O	S—O	O—O	
$La_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$	г.	$Pb_3/m$	9	11,009	—	8,076	2,82	—	2,513— —2,800	—	—	[2]
$La_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$	м.	Рс	9	7,989	17,366	9,554	—	$\gamma$ 133,8	2,56— —2,63	—	—	[3]
$Ce_2(SO_4)_3 \cdot 5H_2O$	м.	$B2/b$	9	15,732	10,361	9,612	—	$\gamma$ 119,75	2,57— —2,39	—	—	[4]
$Ce_2(SO_4)_3 \cdot 4H_2O$	м.	$P2_1/c$	9	13,390	7,247	18,328	3,27	134,20	2,60— —2,58	1,48	—	[5]
$Pr_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$	м.	Сс	8	13,675	6,832	18,462	2,89	102,8	2,42	1,37— —1,54	2,32— —2,37	[2]
$Nd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$	м.	$B2/b$	8	13,65	18,42	6,80	—	$\gamma$ 102,1	2,34— —2,57	1,45— —1,46	—	[6]

## Продолжение табл. 8.1

Соединение	Тип крист. решетки	Федор. группа	Коорд. число	$\alpha$ , град	b, Å	c, Å	$\rho_{изм}$	$\beta^0$ град.	d, Å			
									Ln—O	S—O	O—O	
$Nd_2(SO_4)_3 \cdot 5H_2O$	м.	$C2/c$	9	15,702	9,586	10,262	3,20	120,05	2,370— —2,777	1,469— —1,499	2,345— —2,997	[7]
$Yb_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$	м.	$C2/c$	8	13,417	6,642	18,110	—	101,98	2,252— —2,448	1,459— —1,508	—	[8]
$Ce(SO_4)_2$	р.	$Pbca$	8	9,325	8,891	13,39	3,79	—	2,07— —2,38	1,44— —1,84	2,33— —2,96	[9]
$Ce(SO_4)_3 \cdot 4H_2O$	р.	$Pnma$	8	14,5994	11,0064	5,6601	—	—	2,292— —2,388	1,456— —1,491	—	[10]
$Ce(OH)_2(SO_4)_3 \cdot 4H_2O$	м.	$A2/a$	8	15,583	13,448	6,748	—	95,39	2,322— —2,337	1,446— —1,481	—	[11]
$CeOSO_4 \cdot H_2O$	р.	$P2_12_12_1$	8	11,987	8,272	4,331	4,2	—	2,188— —2,281	—	2,340— —2,463	[12]

$Ce-OH$ — 2,223 2,289  
 $Ce-H_2O$ — 2,386 2,406  
 $H---O$ — 2,742 2,768

Примечание: г. — гексагональный; м. — моноклинный; р. — ромбический.

максимальной растворимостью обладает сульфат празеодима. Для сульфатов самария и лантана изучена растворимость в воде и растворах серной кислоты вплоть до 350°C, а также определены термодинамические функции растворения и состояние элементов в растворе в этих условиях [15].

ИК-спектры кристаллогидратов сульфатов трехвалентных лантаноидов обсуждены в работе [16]. Полосы поглощения ионов  $\text{SO}_4^{2-}$  в пентагидратах приведены в табл. 8.2. Интерпретация наблюдаемых спектров проводится с позиций анализа кристаллической структуры сульфатов и расположения  $\text{SO}_4^{2-}$ -ионов в элементарной ячейке. Каждая из основных колебательных частот  $\text{SO}_4^{2-}$  расщепляется на три компоненты, так как 12 ионов  $\text{SO}_4^{2-}$ , входящих в элементарную ячейку кристалла, располагаются по точкам трех правильных систем с симметрией  $C_1$ .

Таблица 8.2

Полосы поглощения ионов  $\text{SO}_4^{2-}$  в ИК-спектрах  $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{см}^{-1}$

$\nu$	La			Ce			Pr			Nd		
$\nu_1$	990, 1012, 1030	985, 1003, 1037	990, 1008, 1028	980, 999, 1036								
$\nu_{2a}$	450	450	455	440								
$\nu_{2b}$	—	476	478	475								
$\nu_{3a}$	1080, 1104	1085, 1106	1090, 1110	1085, 1105								
$\nu_{3b}$	1140, 1160	1142, 1160	1145, 1160	1132, 1160								
$\nu_{3c}$	1200, 1240, 1280	1212, 1246, 1310	1190, 1240, 1300	1220, 1248, 1300								
$\nu_{4a}$	607	600	603	595								
$\nu_{4b}$	631, 640	638	635	630, 640								
$\nu_{4c}$	665	665	667	664								

Октагидраты сульфатов трехвалентных лантаноидов характеризуются узкой интенсивной полосой поглощения около 1000  $\text{см}^{-1}$  ( $\nu_1$ ) и группой из двух или трех широких полос поглощения в области 1100—1200  $\text{см}^{-1}$  ( $\nu_3$ ), а также полосами средней интенсивности при 435 и 650  $\text{см}^{-1}$  ( $\nu_2$  и  $\nu_4$ ).

В области валентных колебаний воды в спектрах рассматриваемых сульфатов имеется широкая полоса поглощения с тремя максимумами (3230—3260, 3350—3370, 3460—3500  $\text{см}^{-1}$ ), а в области деформационных колебаний воды—две полосы поглощения (1630 и 1670  $\text{см}^{-1}$ ), что интерпретируется наличием двух типов молекул воды: координационной и кристаллизационной, участвующих в водородных связях умеренной силы [16, 17].

В растворах сульфатов лантаноидов наиболее подробно изучено образование катионных комплексов  $\text{LnSO}_4^+$ . В табл. 8.3 даны изменения энтальпии и энтропии при образовании  $\text{LnSO}_4^+$

Термодинамические характеристики образования комплексов  $\text{LnSO}_4^+$ 

Лантаноид	в $\Delta\text{H}_2\text{O}$		в $\text{D}_2\text{O}$	
	$\Delta\text{H}$ , ккал/моль	$\Delta\text{S}$ , кал/град·моль	$\Delta\text{H}$ , ккал/моль	$\Delta\text{S}$ , кал/моль·град
La	3,13	27,1	3,16	27,4
Sm	3,42	28,4	3,76	29,4
Tb	3,70	29,0	3,30	27,7
Er	3,37	19,7	3,51	28,1

в обычной и тяжелой воде, полученные методом калориметрического титрования [18]. Изотопный состав воды практически не влияет на термодинамические функции комплексообразования. Однако их максимальные значения в обычной воде наблюдаются на тербии, а в тяжелой—на самарии.

Таблица 8.4

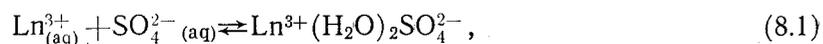
Эквивалентная электропроводность  $\text{Ln}^{3+}$  и  $\text{LnSO}_4^+$  ( $\text{ом}\cdot\text{см}^{-1}\cdot\text{см}^2$ ) и константы устойчивости (K)  $\text{LnSO}_4^+$

Лантаноид	Ион $\text{Ln}^{3+}$		Ион $\text{LnSO}_4^+$			
			в $\text{H}_2\text{O}$		в $\text{D}_2\text{O}$	
	в $\text{H}_2\text{O}$	в $\text{D}_2\text{O}$	$\lambda$	K $10^{-3}$	$\lambda$	K $10^{-3}$
La	69,7	56,1	11,5	4,43	7,8	4,69
Ce	69,7	—	12,7	4,69	—	—
Pr	69,7	54,7	11,5	4,70	8,2	4,63
Nd	69,7	—	12,5	4,76	—	—
Sm	68,7	53,6	10,5	4,78	7,2	4,82
Gd	67,6	—	12,1	4,72	—	—
Dy	—	53,3	—	—	6,6	4,26
Ho	66,5	—	13,0	3,95	—	—
Er	66,1	—	13,0	3,79	—	—
Yb	65,4	52,9	10,5	3,26	9,7	3,57
Lu	64,7	50,3	13,2	3,31	9,5	3,50

В табл. 8.4 приведены значения эквивалентных электропроводностей ионов  $\text{Ln}^{3+}$  и  $\text{LnSO}_4^+$ , а также константы образования комплексных ионов в обычной и тяжелой воде, вычисленные по результатам измерения электропроводности при 25°C [19]. Изотопный состав воды существенно сказывается на эквивалентной

электропроводности, которая изменяется для ионов  $\text{Ln}^{3+}$  на 20—22%, а для ионов  $\text{LnSO}_4$ —на 30—33%. Изменения констант образования комплексных ионов не превышают нескольких процентов. Катионные комплексы наиболее устойчивы для самария.

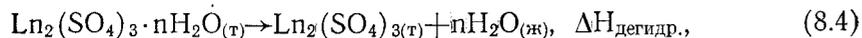
По поглощению ультразвука водными растворами сульфатов лантаноидов установлено [20—23], что ионная ассоциация протекает в три стадии



Стадии (8.1) и (8.2)—экзотермические, стадия (8.3)—эндотермическая. Изменение энтропии ( $\Delta S$ ) при ионной ассоциации больше, чем изменения энтальпии (см. также табл. 8.4). В работах [20—23] приводятся константы скоростей стадий (8.1)—(8.3) для большинства лантаноидов, из которых вычисляются полные константы равновесия, удовлетворительно согласующиеся с приведенными в табл. 8.4. Изотопный эффект растворителя не обнаружен [22]. Механизм комплексообразования определен как диссоциативный, а скорость его определяется скоростью обмена растворителя из первой гидратной оболочки катиона [22, 23].

**Термодинамика.** Сводка опубликованных в литературе данных по стандартным энтальпиям образования сульфатов лантаноидов приведена в табл. 8.5. Во внимание принимались лишь данные, полученные калориметрически [24—27]. Величины, приведенные в [24—26], пересчитаны с использованием энтальпии образования ионов  $\text{Ln}^{3+}_{\text{aq}}$ , рекомендуемых [27]. Данные табл. 8.5 свидетельствуют о высокой термодинамической устойчивости трехвалентных лантаноидов, которая от лантана к гадолинию почти не изменяется.

Энтальпии дегидратации сульфатов лантаноидов в нескольких случаях могут быть вычислены из стандартных энтальпий образования безводных и гидратированных сульфатов (см. табл. 8.5), а также определены с использованием метода дифференциального термического анализа (ДТА) [28, 29]. В табл. 8.6 приведены энтальпии дегидратации сульфатов лантаноидов по реакции



Стандартные энтальпии образования ( $\Delta H^0_{\text{f}298}$ , ккал/моль)  
сульфатов лантаноидов

Соединение	$-\Delta H_{\text{f}, 298^\circ}$
$\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3$	941,5±3,1
$\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	1587,6±3,2
$\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$	945,1
$\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1320,6
$\text{Pr}_2(\text{SO}_4)_3$	938,4±5
$\text{Pr}(\text{HSO}_4)_3$	771,7±5
$\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3$	937,6±5
$\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1307±5
$\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	1513,6±5
$\text{Nd}(\text{HSO}_4)_3$	773±5
$\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3$	929,1±1,6
$\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	1513,1
$\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	1509 ±2

Таблица 8.6

Энтальпии дегидратации ( $\Delta H_{\text{дегидр.}}$ , ккал/моль  $\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$ )  
сульфатов лантаноидов ( $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ )

Лантаноид	n	$\Delta H_{\text{дегидр.}}$		
		по [28]	по [29]	расчет по данным табл. 8.4
La	9	3,7(±11)	4,4(±7)	3,47
Ce	9	—	6,3	6,78
Pr	8	3,2	8,2	—
Nd	8	0,8	8,6	5,56; 3,69
Sm	8	2,3	9,0	4,69
Eu	8	3,6	8,0	—
Gd	8	2,5	8,6	—
Tb	8	3,5	7,7	—
Dy	8	4,0	7,5	—
Ho	8	5,5	7,5	—
Er	8	4,4	7,2	—
Tm	8	5,2	7,2	—
Yb	8	8,5	7,6	—
Lu	8	4,4	7,00	—

рассчитанные по данным табл. 8.6 и работ [28, 29]. Метод ДТА дает энтальпии дегидратации с точностью  $\pm(7-15)$  ккал/моль, которая может считаться удовлетворительной при определении суммарных эффектов отщепления 8—10 молей  $H_2O$  (газ), так как эти величины лежат в пределах 134—156 ккал/моль [29]. Однако для реакции (8.4) эта точность во многих случаях превышает значения  $\Delta H_{\text{дегидр.}}$  и это не позволяет считать метод ДТА подходящим для нахождения этих величин, хотя они по своему порядку и согласуются удовлетворительно с калориметрическими данными (см. столбец 5 табл. 8.6).

Таким образом, надежных данных по энтальпиям дегидратации сульфатов трехвалентных лантаноидов почти нет, что существенно отличает их от хлоридов и нитратов. Совершенно отсутствуют термодинамические характеристики для ступенчатой дегидратации. В заключении можно лишь отметить, что те немногие надежные значения  $\Delta H_{\text{дегидр.}}$ , которые известны, позволяют сделать заключение о примерно одинаковой энергии связей молекул воды в кристаллогидратах сульфатов, нитратов и хлоридов трехвалентных лантаноидов (табл. 7.7, рис. 7.2) [30].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Порай-Кошиц М. А., Асланов Л. А., Корытный Е. Ф. — В кн.: Итоги науки и техники, т. 11, М., 1975.
2. Gebert S. E. — J. Solid State Chem., **19**, 3, 271(1976).
3. Асланов Л. А. и др. Кристаллическая структура октагидрата сульфата лантана. — Деп. ВИНТИ № 6074—73.
4. Ахмед-Фараг И. С. и др. Кристаллическая структура пентагидрата сульфата трехвалентного церия. — Деп. ВИНТИ № 5319—73.
5. Dereigne A. e. a. — Bull. soc. franse miner et cristallogr., **95**, 3, 269(1972).
6. Асланов Л. А. и др. — ДАН, **204**, 5, 1122(1972).
7. Larsson L. O. e. a. — Suomen Kem., **46**, 11—12, B314(1973).
8. Hiltunen L., Niinisto L. — Crist. Struct. Commun., **5**, 3, 561(1976).
9. Рогачев Л. Д. и др. — ЖСХ, **15**, 3, 465(1974).
10. Lindgren O. — Acta Chem. Scand., **A31**, 6, 453(1977).
11. Lindgren O. — Acta Chem. Scand., **A31**, 3, 163(1977).
12. Lindgren O. — Acta crystallogr., **B32**, 72, 3347(1976).
13. Hata Shin, Hosoc Morikazu — Mem. Def. Acad. Japan, **12**, 1, 53(1972).
14. Киргинцев А. Н., Трушников Л. А., Лаврентьева В. Г. Растворимость неорганических веществ в воде. Л., 1972, с. 116.
15. Marshall W. L., Slusher R. — J. Inorg. and Nucl. Chem., **37**, 10, 2171(1975).
16. Петров К. И., Воронская Г. Н. — В кн.: Колебательные спектры в неорганической химии. М., 1971, с. 286.
17. Харзеева С. Э., Серебрянников В. В. — Тр. Томск. ун-та, **204**, 125(1971).

18. Farrow M. M., Purdie N., White W. D. — J. Solut. Chem., **3**, 5, 395(1974).
19. Farrow M. M., Purdie N. — J. Solut. Chem., **2**, 6, 503(1973).
20. Kor S. K., Bhatti S. S. — Indian J. Pure and Appl. Phys., **7**, 12, 784(1969).
21. Bhatti S. S., Rai G. — Z. Phys. Chem. (DDR), **243**, 3—4, 239(1970).
22. Farrow M. M., Purdie N. — J. Solut. Chem., **2**, 6, 513(1973).
23. Qadcer A. — Z. Phys. Chem., **91**, 5—6, 301(1974).
24. Montgomery R. L. — US Bur. Mines, Rept. Invest., 5445, 1959.
25. Montgomery R. L. — US Bur. Mines, Rept. Invest., 5468, 1959.
26. Montgomery R. L. — US Bur. Mines, Rept. Invest., 5525, 1959.
27. US Dep. Commer. Nat. Bur. Stand., Techn. Note, 270—7, 1973.
28. Wendlandt W. W. — J. Inorg. and Nucl. Chem., **19**, 3, 245(1961).
29. Bukovec N., Bukovec P., Sifter J. — Vestn. Slov. Kem. Drust., **22**, 1—4, 5(1975).
30. Афанасьев Ю. А., Королева Т. И. — Изв. Северо-Кавказского научного центра высшей школы. Естественные науки, **2**, 5(1975).

## Глава 9. СИНТЕЗ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Общие принципы синтеза комплексных соединений достаточно подробно рассмотрены в известных руководствах [1—4] и не требуют специального обсуждения.

Вместе с тем синтетическая химия лантаноидов, начавшая бурно развиваться в последние 20 лет [5—14], специфична из-за особенностей поведения р.з.э. и их соединений.

**Типы комплексов лантаноидов.** При рассмотрении методов синтеза комплексов редкоземельных элементов (р.з.э.) целесообразно разделить их на три типа: молекулярные комплексы, внутрикомплексные и металлоорганические соединения.

Молекулярные комплексы—аддукты солей и других производных р.з.э. с неорганическими, органическими и металлоорганическими лигандами, в которых полностью сохраняется лигандная система—имеют общие формулы  $mLnX_3 \cdot nL$  и  $mLnX_3 \cdot nL \cdot pSol$ , где  $Ln$ —лантаноид;  $X$ —анионы соли;  $L$ —лиганд;  $Sol$ —растворитель;  $m$ ,  $n$ ,  $p$ —число молекул компонентов, входящих в состав аддукта.

Внутрикомплексные соединения (ВКС), формально аналогичные металл-хелатам, отличаются от них тем, что включают в координационный узел депротонированные лигандные системы [1, 15, 16].

Общие формулы таких соединений можно изобразить как  $Ln(L-H)_3$ ,  $Ln(L-H)_2X$  или  $Ln(L-H)_2X_2$ . К этому типу комплексов относятся ВКС β-дикетонов, 8-оксихинолина, О-оксиазосоединений и О-оксиазометинов, комплексонв и многих других органических соединений с металлоциклообразующим расположением донорных центров [5, 6, 13, 14].

Металлоорганические производные р.з.э.—это комплексы с М-С-связями и π-комплексы лантаноидов [17]. Наиболее изученными среди них являются циклопентаденильные производные, циклоинденильные, циклогептатриенильные, циклооктатетраеновые производные лантаноидов [17]. Эти соединения интересны тем, что лантаноид в них может быть связан с двумя, тремя и четырьмя циклопентаденильными лигандами.

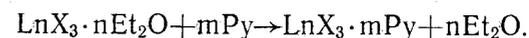
**Методы синтеза комплексов р.з.э.** В современной синтетической химии комплексов лантаноидов широко используются общие методики и принципы синтеза координационных соединений [1—4]. Вместе с тем особенности поведения солей р.з.э., применяющихся для получения комплексных и металлоорганических соединений лантаноидов, требуют подбора растворителей, контроля рН-среды и специфических условий проведения синтеза.

При рассмотрении методик синтеза комплексов р.з.э. целесообразно исходить из рассмотренных выше трех типов комплексных соединений лантаноидов.

Синтез молекулярных комплексов лантаноидов осуществляется главным образом путем непосредственного взаимодействия солей лантаноидов и лигандов в подходящем растворителе или в его отсутствии.

Реже используется метод лигандного обмена, основанный на [7, 18, 19] вытеснении лигандов из молекулярных аддуктов р.з.э. сравнительно низкой устойчивости другим лигандом, образующим с солью лантаноида более стабильное комплексное соединение, чем исходный молекулярный комплекс.

Особенно удобен этот метод для синтеза комплексов труднорастворимых солей р.з.э. с хелатообразующими лигандами: получают раствор соли лантаноида с комплексообразующим растворителем (эфираты, пиридинаты, ацетонитрилаты и др.), а затем добавляют расчетное количество хелатирующего основания:



Внутрикомплексные соединения р.з.э. получают:

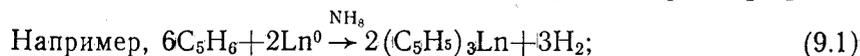
а) при непосредственном взаимодействии производных лантаноидов (солей, алкоголятов, ацетилацетонатов) с хелатообразующими лигандами, имеющими кислые ЭН-группы; основная масса ВКС получена [5, 13] на основе лигандов с гидроксильной группой ( $\text{Э}=\text{O}$ ), хотя известны ВКС, в хелатные узлы которых входит азот [7, 13, 20—23];

б) путем обмена металлов [6, 13, 14]—метод заключается в смешивании в растворе солей р.з.э. с хелатными соединениями (главным образом, аммония, щелочных или щелочноземельных металлов);

в) методом хелатного обмена [24, 25], основанного на вытеснении одного хелатообразующего лиганда из координационного узла ВКС другим хелатным агентом.

Металлоорганические комплексы лантаноидов выделяют на основе методов, обычно применяющихся для получения органо-металлических соединений [6, 17, 26—32]:

а) прямым синтезом из нульвалентных металлов в жидком аммиаке [17] или среде непредельного углеводорода [30].



б) из металлических производных лигандов и безводных галогенидов р.з.э.



где R—органическое производное (например, циклопентадиенильный анион [32]), Ln—р.з.э., M=Na, Li [17, 28, 29].

**Выбор солей металлов.** Естественно, что при получении молекулярных комплексов используются те соли р.з.э., на основе которых должны быть получены комплексные соединения. В настоящее время получены многочисленные комплексы галогенидов, нитратов, хлоратов, псевдогалогенидов, сульфатов, карбонатов р.з.э. и неорганических производных лантаноидов. Среди указанных комплексов наибольшее число исследований выполнено с целью получения галогенидных комплексов р.з.э. [5—13], что, видимо, связано с сравнительной доступностью галоидпроизводных лантаноидов [8, 10—12, 33, 34]. Вместе с тем с целью установления общих закономерностей координационной химии р.з.э. (главным образом, зависимости координационного числа—к. ч.—от типа аниона соли лантаноида [13, 35, 36]) проводятся систематические исследования по синтезу и кристаллохимии комплексов редких земель с изоэлектронными треугольными ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{BO}_3^{3-}$ ) и тетраэдрическими ( $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  и  $\text{SiO}_4^{4-}$ ) анионами [13]. Так, на примере комплексов лантаноидов с фенантролином типа (XV) показано [13, 37, 38], что наибольшие к. ч. достигаются, когда анионами являются слабокоординированный перхлорат ( $\text{ClO}_4^-$ ) или псевдогалогенидные ( $\text{NCX}^-$ , X=—S, Se) ионы. В этих случаях образуются комплексные соединения  $\text{Ln}(\text{phen})_4(\text{ClO}_4)_3$  и  $\text{Ln}(\text{phen})_3(\text{NCX})_3$ , в которых к. ч. лантаноидов равно 8 и 9 соответственно. Если же анионами являются  $\text{Cl}^-$  или  $\text{NO}_3^-$ -группа, образуются бис-комплексы— $\text{Ln}(\text{phen})_2\text{X}_3$ , а к. ч. более 6 достигается в водно-органических средах за счет дополнительной координации молекул воды [39]. Уменьшение числа координационных молекул лигандов в зависимости от типа аниона в ряду  $\text{ClO}_4^- > \text{NCS}(\text{Se})^- > \text{Hal}^- > \text{NO}_3^-$  наблюдается и в случае комплексов других лигандных систем [13, 39—41].

Для синтеза внутрикомплексных соединений чаще всего при-

меняются хлориды и нитраты р.з.э. В этом случае выбор соли имеет принципиальное значение: от него зависит не только pH среды, контроль которой важен при синтезах комплексов лантаноидов (см. ниже), но и возможность различных осложнений в ходе синтеза.

В последнее время [13, 14] в качестве источника металла стали применяться гидриды [42], также органические производные р.з.э.—их алкоголяты, соли органических кислот и β-дикетонаты. Так, с помощью гидридов лантаноидов были получены [42] труднодоступные безводные β-дикетонаты лантаноидов.

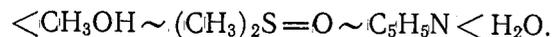
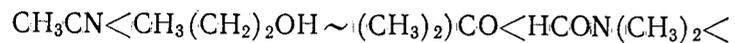
С применением алкоголятов р.з.э. были сравнительно недавно синтезированы металл-хелаты O-оксиазометинов [43, 44] лантаноидов. К сожалению, практически не нашел применения метод получения ВКС лантаноидов с применением ацетатов р.з.э. [45]. Вместе с тем известно [1, 18, 46—48], что эти соли создают весьма благоприятные условия для синтеза внутрикомплексных соединений переходных металлов с разнообразными органическими лигандами, содержащими в хелатных N-циклах различные гетероатомы.

**Условия синтеза комплексов лантаноидов.** Синтез комплексных соединений р.з.э. проводится в воде, водноорганических и органических средах.

В воде образуются комплексы со слабоосновными, преимущественно хелатообразующими, лигандами [5, 6, 13, 48—51].

Затруднения, связанные с плохой растворимостью и с гидролизом, обычно устраняются при использовании водноорганических сред. Одной из самых подходящих для получения координационных соединений лантаноидов является водно-этанольная среда, из которой выделены комплексы р.з.э. с комплексонами, O, N-содержащими органическими соединениями, бис- и тридивалоилметаном и другими органическими соединениями [13]. Весьма широко (особенно с целью получения безводных комплексов р.з.э.) пользуются водноорганическими средами, приготовленными на основе растворителей с более высокой донорной способностью [52], чем вода—диметилформамидом или диметилсульфоксидом [13].

Показано [53], что полуколичественной характеристикой связи растворитель—ион р.з.э. является донорное число растворителя [54]. Таким образом, при образовании внутрисферных комплексов соединений р.з.э. решающими оказываются относительные донорные свойства молекул растворителя и конкурирующих лигандов. Авторы работы [55] предполагают следующий порядок донорных свойств исследованных растворителей по отношению к жестким кислотам [56]—р.з.э.:



С целью получения ряда труднодоступных комплексов все чаще применяются [57—85] низкопроводящие растворители: бензол [43, 44, 70], ацетонитрил [71—76], ацетон [5, 6, 40, 77—79], эфирно-углеводородные смеси [80], триэтилортоформиат [81, 82] и другие органические среды [13, 83—85]. Затруднения, связанные с плохой растворимостью в этих растворителях солей р.з.э., преодолеваются использованием органических производных лантаноидов [43, 44]. Метод лигандного обмена требует обычно проведения реакций в сравнительно жестких условиях—при высоких температурах. В этой связи такие синтезы осуществляются в высококипящих растворителях [24, 25].

Металлорганические производные р.з.э. получают в тетрагидрофуране, эфире при использовании метода (9.2) [17, 26—32] или в жидком аммиаке—в реакциях типа (9.1) [17].

Все более широкое распространение получает метод синтеза комплексов лантаноидов в отсутствии растворителей [7, 13, 23, 86—91]. Так, обычно серьезные трудности вызывает получение комплексов лантаноидов с аминами высокой основности, главным образом в связи с тем, что синтезы этих координационных соединений сопровождаются различными побочными процессами (легкий гидролиз в присутствии аминов солей р.з.э. в водных и водноорганических средах, аммонолиз и т. д.). Поэтому синтезы комплексных соединений лантаноидов с аминами предпочитают вести в отсутствии растворителей [7, 13] при непосредственном взаимодействии солей р.з.э. и лигандов. Весьма широко метод сплавления применяется для получения комплексов р.з.э. с твердыми моно-, ди- и поликарбонowymi кислотами [5, 6, 13]. Высокотемпературные синтезы из твердой фазы стали применяться также для получения фталонитрильных [91], порфириновых [23] и других труднодоступных комплексов полидентатных лигандов. Отметим, что в отсутствии растворителя могут быть получены и комплексные соединения р.з.э. с простыми монодентатными лигандами, например сульфоксидами [86] или мочевиной [87]. Таким образом, нам представляется, что будущее синтетической координационной химии лантаноидов—в применении неводных растворителей и синтезе комплексов р.з.э. в отсутствии растворителей.

рН-среды имеет принципиальное значение в синтетической химии комплексных соединений р.з.э., так как от него зависит тип комплексов лантаноидов, а в водных и водноорганических

средах—характер реакции комплексообразования [6, 13]. При проведении реакции взаимодействия солей р.з.э., особенно в воде, необходимо, чтобы величина рН реакционной смеси не превышала значения, при котором образуются гидроксиды лантаноидов [6]. Значение величины рН выпадения гидроксидов р.з.э. и контроль их в процессе синтеза—необходимое условие при получении комплексов лантаноидов. В этой связи чрезвычайно важным становится учет величин рКа соединений, использующихся в качестве лигандов. Ориентиром в этом вопросе могут стать известные положения о том, что кислородсодержащие монодентатные доноры являются низкоосновными [92, 93]. Такими же слабыми основаниями являются Р-, As-, S-, Se-, Te-содержащие доноры, моногетероатомные пятичленные гетероциклы (пиррол, тиофен, фуран), некоторые N-основания (ацетонитрил) и различные π-доноры—непредельные и ароматические углеводороды [92, 93]. Поэтому реакции взаимодействия солей р.з.э. с лигандами этого типа можно проводить в нейтральных и очень слабых кислотах (рН=5—6).

Иной подход должен быть при синтезе комплексов р.з.э. с азотосодержащими лигандами, основность которых колеблется в широких пределах от 0,5 до 14 ед. рКа [46, 94, 95]. Именно высокая основность жирных и жирноароматических аминов являлась причиной того, что комплексы этих лигандов долгое время оставались труднодоступными соединениями [5, 6, 13].

Достаточно четко влияние рКа-лигандов на характер комплексообразования прослеживается в ряду N-оснований с широко варьирующейся основностью. Так, из очень кислых растворов выделены комплексы р.з.э. с уротропином и другими алкиламинами [96], напротив, в слабощелочной среде могут быть получены соединения р.з.э. с гидразином [97]. Координационные соединения р.з.э. как с гетероциклическими, так и с алифатическими аминами являются катионными комплексами, связь Ln-лиганд, по данным ИК спектров [98—102], в них осуществляется посредством атомов азота. Обнаружено, что [103] комплексообразование LnCl<sub>3</sub> с азолами зависит от рКа лиганда: комплексообразование в водно-метанольной среде с имидазолом (рК=7,05) приводит к образованию гидроксидов р.з.э. (Ln=Sm, Eu). Напротив, при взаимодействии с бензимидазолом (рК=5,53) в аналогичных условиях образуются координационные соединения LnCl<sub>3</sub>·L·6H<sub>2</sub>O.

Весьма существенна величина рН среды при получении внутрикомплексных соединений—большинство из них получают в слабоосновных средах [13, 18, 46, 47]. Однако сравнительно низкие величины рН выпадения гидроксидов р.з.э. являются

серьезным препятствием для получения ВКС лантаноидов с участием лигандов, в хелатные узлы которых входит атом азота. Успешный синтез таких ВКС удается осуществить в неводных средах [24, 25, 57, 58] или в отсутствии растворителя [23].

Температурные условия синтеза комплексов р.з.э. не подвергались сколько-нибудь систематическому изучению. Вместе с тем из общих соображений [3, 4] следует считать, что повышение температуры должно увеличивать выход в эндотермических реакциях. К числу последних можно отнести большинство реакций получения молекулярных комплексов р.з.э. при непосредственном взаимодействии солей лантаноидов и лигандов [1—3]. Температурный фактор требует жесткого контроля. Необходимо учитывать, что повышение температуры может:

- а) приводить к термолизу комплексов [13, 14];
- б) получению комплексных соединений с неожиданным качественным и количественным составом [5, 6, 13, 14];
- в) облегчать течение побочных процессов, особенно выпадение из реакционной смеси гидроксидов р.з.э. [5—7, 13].

Соотношение реагентов принципиально сказывается на составе комплексов лантаноидов, особенно при проведении синтеза в координирующихся растворителях [13]. В этой связи следует иметь в виду, что из водных [104] и водноорганических сред зачастую [5, 6, 13] получаются смешанные гидраты и сольваты и, чтобы избежать этого, следует:

- а) проводить синтезы в растворителях с меньшей донорной способностью [52, 53] по отношению к р.з.э., чем лиганд;
- б) вводить реагенты во взаимодействие с учетом к. ч. комплексов соответствующего лантаноида [5, 6, 13].

**Лигандные системы.** Прогресс химии лигандов [116, 105—107] нашел отражение в многочисленных комплексах р.з.э., полученных к настоящему времени на основе O-, N-, C-, S-, P-, Si-содержащих неорганических и ряда элементарно-органических соединений. Если к началу 60-х годов координационная химия лантаноидов базировалась преимущественно на комплексах кислородсодержащих лигандов сравнительно простого строения (исключая комплексоны [104]), то в последующие годы были достигнуты значительные успехи в использовании в качестве лигандов комплексных соединений р.з.э. азотсодержащих систем [7, 11, 13]. Важное место среди них заняли не только простые моно- и бидентатные лиганды [7], но и макроциклические системы типа порфирина [23—25]. Кислородсодержащие системы, использующиеся в качестве лигандов в комплексах лантаноидов, вышли из рамок простых лигандных систем: теперь это полифункциона-

нальные амбидентные системы [13] и макроциклы типа краун-эфиров [79, 106, 107] и криптатов [108].

Рассмотрев громадный синтетический материал, мы пришли к выводу о необходимости изложения способов синтеза комплексных соединений р.з.э. в зависимости от их типов: молекулярные комплексы (аддукты), внутрикомплексные соединения и металлорганические производные. В пределах же указанных классов координационных соединений мы сохранили традиционную [5, 6, 13] форму изложения материала, рассматривая синтетические аспекты химии комплексных соединений р.з.э. с учетом типов комплексов и донорных центров лигандов.

**Молекулярные комплексы.** В этом разделе будут рассмотрены комплексы (молекулярные аддукты) солей и других производных р.з.э., образованные за счет неподеленных электронных пар указанных донорных атомов и вакантных орбиталей лантаноидов (комплексы переноса заряда n, v-типа [93, 109]). Помимо одноосновных лигандов в рассмотрении включены ди- и полидентатные лигандные системы, часть из которых при подходящем расположении донорных центров может образовывать металлоциклические структуры (металл-хелаты).

**Кислородсодержащие лиганды.** Молекулы, содержащие в качестве донорного центра атом кислорода, образуют самую большую и наиболее изученную группу комплексов р.з.э. [5, 6, 11, 13]. Это обстоятельство объясняется высокой склонностью «жестких» р.з.э. [56, 93] координироваться по кислородным донорным центрам лигандов [5, 6, 13, 110, 111] и образовывать весьма устойчивые комплексные соединения [6, 55, 112].

Простейшим кислородсодержащим лигандом является вода, легко образующая с солями р.з.э. многочисленные акво- и гидроксокомплексы [5, 6, 13]. Синтез этого типа комплексов лантаноидов не требует специального рассмотрения: он детально разобран в монографиях Серебренникова [5] и Яцимирского и других [6]. Формально этот тип комплексов можно рассматривать как аддукты воды с солями р.з.э.— $\text{LnX}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Однако разнообразными физико-химическими методами показано, что внутреннюю сферу этих комплексов составляют акво- $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_n]^{3+}$  или гидроксо- $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_{6-n}(\text{OH})_n]^{3-n}$  комплексные ионы [5, 6, 13]. Отметим, что число молекул воды в аквокомплексах колеблется от 6 до 9 [6, 13]. Аквокомплексы могут быть получены не только из водных, но и из ряда водноорганических сред [41, 42]. В этом случае следует учитывать возможность процесса пересольватации [113].

Гидроксокомплексы, являющиеся координационными аддуктами аквокомплексов р.з.э. и гидроксильных анионов, легко по-

лучаются [113] из солей р.з.э. в воде, особенно в присутствии сильных протонноакцепторов.

В качестве протонноакцепторов чаще всего употребляются неорганические и сильные органические основания (например, аммиак, жирные, некоторые ароматические и гетероциклические амины). Именно эта реакция является основной причиной трудности синтеза комплексов р.з.э. с высокоосновными аминами из водных и водноорганических сред с высокой диэлектрической проницаемостью [7, 13].

Хотя спирты образуют с р.з.э. два типа соединений— сольваты и алкоголяты [5, 6, 13]—нами в настоящем разделе будут рассмотрены только молекулярные аддукты  $mLnX_3 \cdot nROH$ , относящиеся к типу сольватов. Эти комплексные соединения легко получаются при медленном испарении насыщенных спиртовых растворов солей лантаноидов над водоотнимающими средствами [6, 114—118].

Другая методика выделения индивидуальных чистых аддуктов р.з.э. со спиртами основана на высаливании  $LnX_3 \cdot nROH$  из спиртовых растворов жидкими углеводородами, в которых рассматриваемые аддукты трудно растворимы [6, 13].

Количество координированных молекул зависит от атомного номера лантаноида и спиртового радикала и колеблется в пределах от 1 до 4 [6].

Вместе с тем в случае хлоридов неодима выделены аддукты  $2NdCl_3 \cdot 3C_4H_9OH$ , а аналогичного галогенида празеодима—  $2PrCl_3 \cdot 3ROH$ , где  $R=C_4H_9$  и  $C_5H_{11}$  [114]. Из данных, приведенных в монографии [6, с. 149], можно сделать вывод, что склонность к аддуктообразованию р.з.э. со спиртами возрастает от La к Nd и уменьшается по мере усложнения алифатического радикала. Однако более поздние данные [115, 117] свидетельствуют о получении комплексов галогенидов лантана от высших спиртов—ROH ( $R=C_3H_7$ ,  $n-C_4H_9$  до третичного  $C_4H_9$ ). В этой связи, видимо, пока нет оснований для строгих выводов относительно состава и устойчивости комплексов р.з.э. со спиртами в зависимости от электронной структуры лантаноида и типа спиртового радикала.

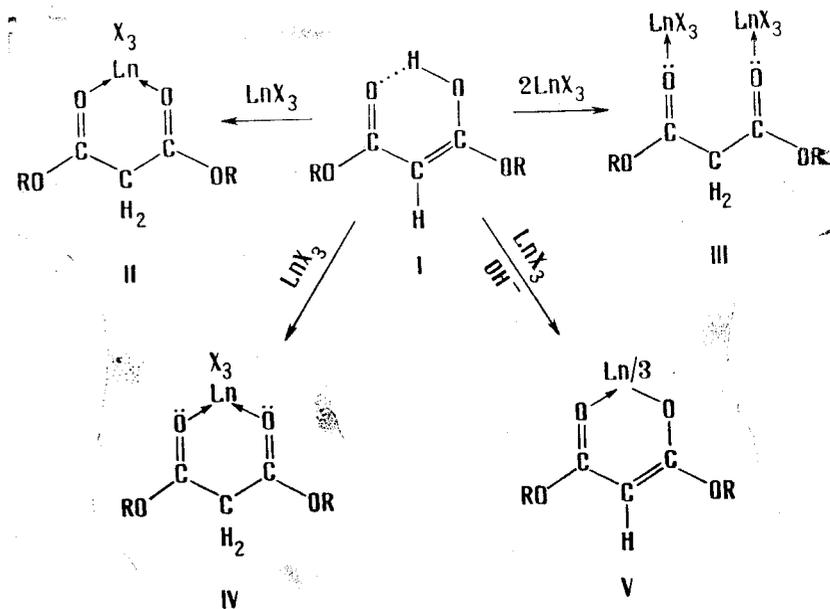
Комплексы р.з.э. с ароматическими и гетероциклическими производными одноатомных спиртов синтетическими методами [5, 6, 13] практически не изучались. Такое же положение с многоатомными спиртами [5, 6, 13], хотя отдельные представители этого типа гидроксилсодержащих лигандов во взаимодействии с солями р.з.э. вводились: полифенолы [6], глицерин [119, 120], производные глюкозы [121].

В литературе практически отсутствуют данные о выделении

твердых комплексов монокарбонильных производных алифатического ряда, хотя физико-химические измерения свидетельствуют о взаимодействии кетонов с галогенидами и нитратами лантаноидов [6].

Как указано в монографии [6], попытки выделить комплексы р.з.э. с монокетонами были безуспешными. В этой связи перспективными были бы попытки получить комплексы монокарбонильных производных из неводных сред. Подтверждением этому является успешный синтез комплексов редкоземельных элементов с 2-бутилциклогексаном [122], нафтохиноном [123] и 2,6-диметилпирпироном [124].

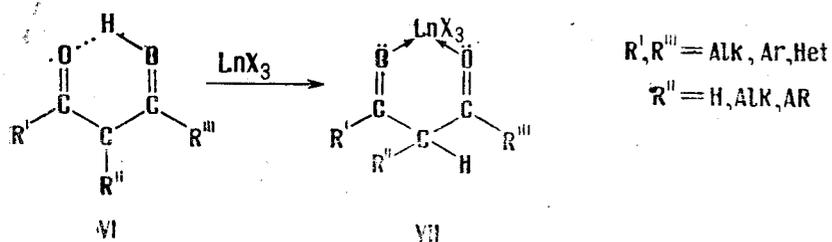
При длительном встряхивании безводных солей лантаноидов со сложными эфирами двухосновных органических кислот образуются молекулярные аддукты составов  $LnX_3 \cdot L$ ,  $LnX_3 \cdot 2L$  и  $2LnX_3 \cdot L$  [6, 125]. В указанных комплексах стабилизирована кетонная форма эфиров II и IV, что представляет значительный интерес для рассмотрения вопроса о закреплении определенных форм таутомерных лигандных систем в результате комплексообразования [46, 93, 94, 126, 127].



Вместе с тем следует иметь в виду, что в других условиях (в водно-диоксановой среде) из натриевых солей сложных эфиров

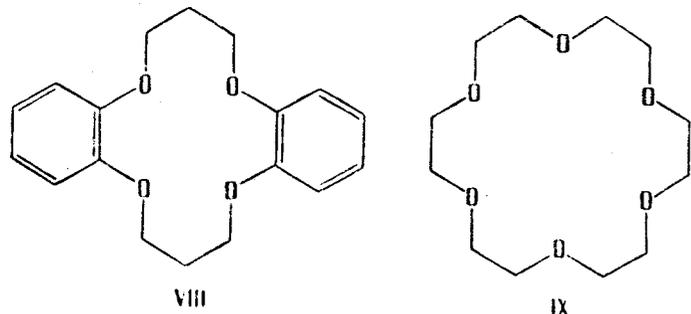
могут быть получены внутрикомплексные соединения [6, 128, 129], например (V) [6, 14].

В связи с изложенным следует поставить вопрос о возможности получения на основе β-дикетонов (VI) молекулярных аддуктов типа (VII).



Однако такие попытки, насколько нам известно [5, 6, 13, 14], не предпринимались.

Специфическими кислородсодержащими лигандами являются полидентатные макроциклические эфиры (VIII, IX), известные под названием «краун»-эфиров [106, 107] или соединений-«корон» [130, 131].



В последнее время на их основе получен ряд комплексов редкоземельных элементов [79, 132, 133].

Изучение устойчивости комплексных соединений хлоридов трехвалентных лантаноидов с 18-краун-6 в метаноле показало, что в указанном растворителе образуется лишь ограниченное число комплексов. Судя по калориметрическим данным, комплексообразования между ионами  $\text{Tb}^{3+}$ — $\text{La}^{3+}$  и 18-краун-6 в  $\text{CH}_3\text{OH}$  не наблюдается. Вместе с тем комплексы нитратов лантаноидов с 18-краун-6 и 15-краун-5-эфирами легко получают при

взаимодействии указанных лигандов и  $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  в растворе ацетонитрила [72], этанола или спиртово-бензольной среде [134]. Образование комплексов р.з.э. с краун-эфирами зафиксировано и на основе физико-химических исследований [131, 134, 135].

В заключение отметим, что данные по комплексам нейтральных лигандов, содержащих атом кислорода, обобщены в недавнем опубликованном обзоре [136].

**Азотсодержащие лиганды.** Одно время [5, 6] казалось, что комплексы р.з.э. с азотсодержащими лигандами являются труднодоступными с их низкой устойчивостью, связанной со значительно меньшим сродством лантаноидов к N-атому, чем к кислороду. Однако работы, выполненные за последние 20 лет, показали, что при синтезе в неводных средах или в отсутствии растворителя удается получить комплексы р.з.э. с самыми разнообразными азотсодержащими лигандами [7, 13].

Аммиакаты и соединения р.з.э. с алифатическими монодентатными лигандами общей формулы  $\text{LnX}_3 \cdot n\text{L}$  получают насыщением  $\text{LnX}_3$  соответствующими азотсодержащими лигандами или из безводных органических растворителей [6, 13, 137—140]. В безводных средах получают и комплексы р.з.э. с этиленди-[75, 141] и три [142]-аминовыми лигандами, а также β, β', β''-триаминотриэтиламино [143] и 1,3-пропандиамином [144].

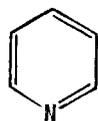
По поведению частот колебаний N—H и C—H-связей при комплексообразовании сделан вывод о координации  $\text{Ln}^{3+}$  обоим N-атомам и образовании металл-хелатных структур.

В качестве азотсодержащего лиганда использован ацетонитрил [73]: из ацетонитрильных растворов выделены соединения состава  $\text{M}_2[\text{Ce}(\text{NCS})_6] \cdot n\text{CH}_3\text{CN}$ , где  $\text{M} = \text{K}^+, \text{Na}^+$  и  $\text{NH}_4^+$  [73]. По данным ИК спектров установлено, что координация NCS с Ce осуществляется через N-атом родано-группы [73].

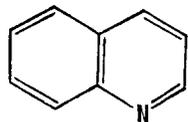
Вместе с тем, как показано в работах Алиева и соавторов [145—148], комплексы р.з.э. с гидразином могут быть выделены из подкисленных водных растворов компонентов или сливанием насыщенных растворов солей лантаноидов с соответствующими солями гидразина, имеющими те же анионы, что и соли р.з.э. В тех же условиях синтезированы комплексы р.з.э. с ароматическими аминами [7, 13, 149, 150] и уротропином [6, 7, 13, 151].

Особенно широкое применение находят в координационной химии лантаноидов гетероциклические азотсодержащие лиганды: шестичленные—азины, а в последнее время и пятичленные—азолы. При непосредственном взаимодействии лигандов и солей р.з.э. получены молекулярные комплексы типа  $\text{LnX}_3 \cdot n\text{L}$  с пиридином (X) и хинолином (XI) [6, 7, 13, 152]. В спиртовых

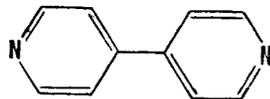
средах легко получаются [153, 154] комплексные соединения солей р.з.э. с 4,4'-дипиридиллом (XII).



X

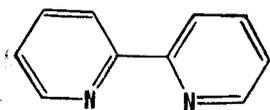


XI

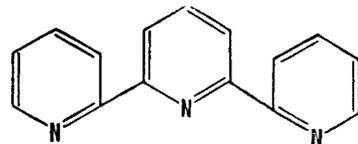


XII

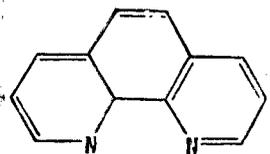
Большое место среди азотсодержащих лигандов занимают гетероциклические и азольные системы, пространственное расположение N-атомов в которых способствует замыканию хелатных циклов: 2,2'-дипиридил (XIII) [6, 7, 13, 155—158], трипиридил (XIV) [6, 7, 13], фенантролин (XV) [155, 157, 159—168], бис-имидазол (XVI) [169], пиридилбензимидазол (XVII) [170].



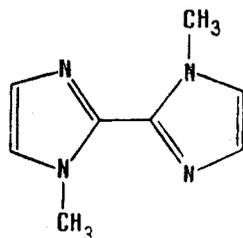
XIII



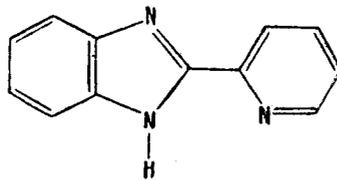
XIV



XV



XVI



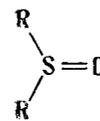
XVII

Комплексы со всеми указанными выше лигандами (XIII—XVII) могут быть получены в спиртовых (безводный метанол, этанол) или водноорганических средах [6, 7, 13], а также в тетрагидрофуране. Они имеют состав  $L_nX_3 \cdot nL \cdot mH_2O$ , где  $n=1-3$ ,  $m=0-4$ .

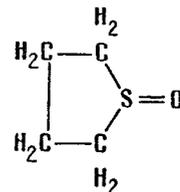
Такие же металлоциклы реализуются, видимо, в комплексах нитратов лантаноидов с 2-бензиламино-4-бензилиминопентен-2-оном [71].

Кроме указанных аддуктов, азотсодержащие лиганды могут образовывать с солями лантаноидов в кислых средах катионные комплексы, в которых N-основания выступают в виде аммониевых и иммониевых солей [6, 171, 172].

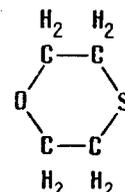
**Ди- и полидентатные кислородсодержащие лиганды.** S-O-доноры. Широкое распространение в качестве лигандов получили сульфоксиды, имеющие «S» и «O»-донорные центры [94, 173, 174]. Учитывая, что лантаноиды относятся к «жестким кислотам», координирующимся по атому кислорода сульфоксидных лигандов [173, 174], мы включили лиганды этого вида в раздел «кислородсодержащих». Эти комплексы предпочитают получать из метанольных или этанольных сред [13, 68, 175—187], а также в отсутствии растворителей [86]. В настоящее время синтезированы комплексные соединения диалкил- [13, 68, 175—180]- и дифенил- [176]-сульфоксидов (XVIII), циклоалкановых, главным образом, тетраметиленовых (XIX) сульфоксидных лигандов.



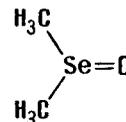
XVIII



XIX



XX



XXI

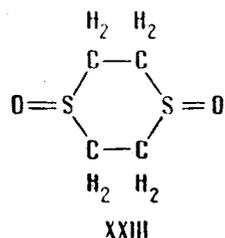
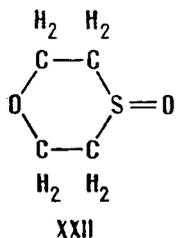
$R = CH_3, C_2H_5, C_3H_7$

$C_4H_9, C_6H_5, CH_2C_6H_5$

К лигандам, содержащим S и O-донорные центры, относятся 1,4-тиоксан (XX), для которого описаны комплексы с перхлоратами лантаноидов [186]. Известна работа [188], в которой описан синтез комплексов 4f-элементов с диметилселеноксидом (XXI).

В качестве O, S, O-содержащих лигандов широкое распространение нашел в координационной химии лантаноидов тиоксаноксид (XXII) [41, 78, 188—196], а O, S, S, O-доноров — 1,4-дитиано-1,4-диоксид (XXIII) [194, 195].

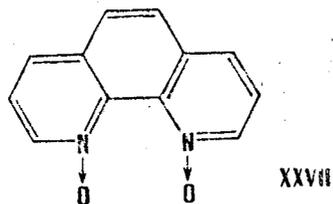
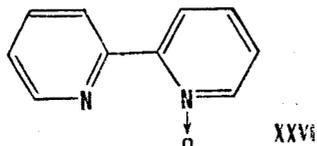
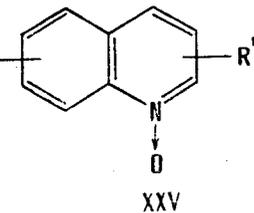
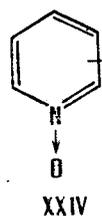
Комплексы лантаноидов с этими лигандами легко получают из органических растворителей (например, из этанола [41] или ацетона [78]) и представлены большим набором солей лантаноидов [13, 189—196]. Комплексы этого типа могут содер-



жать от 2 до 8,5 молекул S, O-доноров, число которых зависит от природы лигандной системы, лантаноида и аниона соли [13].

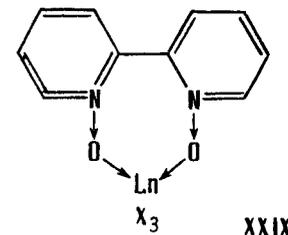
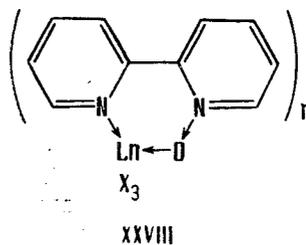
Среди лигандов, содержащих в качестве донорных атомов кислород и азот, важное место занимают мочевины, алкил- и ариламины и ацетилгидразины [6, 13, 87, 197].

Согласно принципа ЖМКО [56, 94, 110], N- и O-донорные атомы могут быть отнесены к жестким основаниям, что позволяет ожидать протекания реакции комплексообразования с равной вероятностью по обоим указанным центрам. Вместе с тем, литературные данные [6, 13] дают возможность рассматривать N-, O-содержащие лиганды в отношении р.э. преимущественно как «O»-доноры. В спиртовых и водно-спиртовых средах получены кристаллические комплексы р.э. с амидами карбоновых кислот [13, 197—209], мочевиной и ее замещенными [6, 13, 87, 210], ацетил- и бензоилгидразами [13, 211, 212] и ε-капролактатами [213—217] общей формулы  $L_nX_3 \cdot nL$ . Широкое распространение в химии р.э. в последнее время получили N-окиси и N, N'-диоксиалифатических и гетероциклических [63, 219—238] аминов. Среди этих лигандов подавляющее число исследований [63, 77, 90, 219—230] посвящено комплексам р.э. с пиридин-N-оксидом и его алкил-замещенным (XXIV).



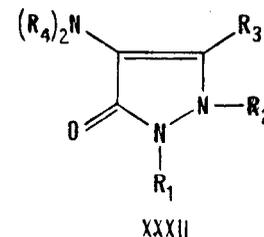
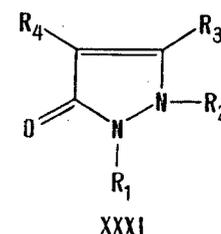
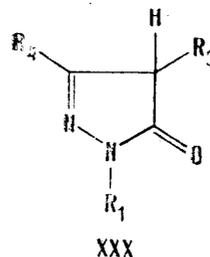
Комплексы лиганда (XXIV) получают из солей р.э. в абсолютном этаноле, метаноле и ацетоне. В тех же условиях легко могут быть синтезированы комплексы с N-окисью хинолинов (XXV) [13, 231, 232], 2,2'-дипиридила (XXVI) [233] и фенантролина (XXVII) [234].

Все указанные выше лиганды в комплексах р.э. координированы через атом кислорода группы N—O, хотя и не исключено, что в случае соединений (XXVI) и (XXVII) могут быть реализованы металл-хелатные циклы (например, XXVIII).



Достаточно строго доказано, что металлоциклы реализуются в комплексах 2,2'-дипиридил-N, N'-диокси (XXIX), которые получают из спиртовых (метанольных) сред [60, 235—238]. Аналогичные  $L_n-O$ , O-циклы образует N, N'-диоксид-1,10-фенантролина [239].

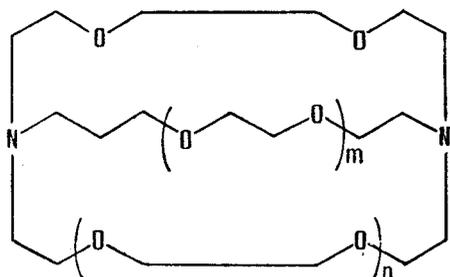
Большое количество комплексов лантаноидов синтезировано на основе N, O-доноров—пятичленных гетероциклов: пиразолонов (XXX) и их производных (XXXI, XXXII) [6, 13, 69, 151, 240—245].



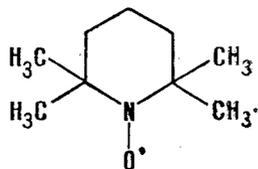
$R_1, R_2, R_3, R_4 = H, Alk, Ar, ArAlk$

Весьма своеобразными N, O-содержащими лигандами являются криптаты (XXXIII) [108] и 2,2,6,6-тетраметилпиперидил-нитроксильный свободный радикал (XXXIV) [82].

Синтез криптаных комплексов солей р.з.э. осуществлен путем взаимодействия лигандов и  $LnX_3$  в безводных органических растворителях.



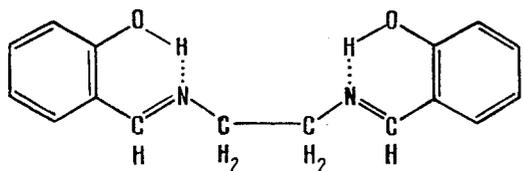
XXXIII



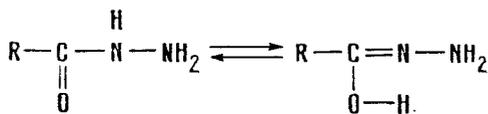
XXXIV

Комплексы р.з.э. со свободным радикалом получают при добавлении лиганда XXXIV к раствору соответствующего  $Ln(ClO_4)_3 \cdot nH_2O$  ( $Ln=Y-Yb$ ) в триэтилортоформате, нагретому до 50–60°. В случае  $Ln=Dy-Yb$  наблюдается выпадение кристаллических осадков комплексов. Остальные комплексы высаживаются большим количеством горячего лигроина.

К N, O-донорным лигандам можно отнести ряд H-циклообразующих органических соединений, которые в определенных условиях помимо внутрикомплексных соединений могут образовывать и молекулярные аддукты. Так [84], при взаимодействии  $LnX_3$  с N, N'-этиленбис—(салицилальальдиимом) — XXXV ( $H_2L$ ) и родственными лигандами, взятыми в стехиометрическом отношении, в этаноле получены комплексы  $Ln(H_2L)_m \cdot nH_2O$ .



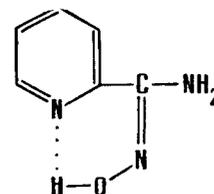
XXXV



XXXVIa

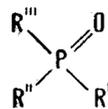
XXXVIb

Данные элементного анализа и ИК-спектров дают основания для рассмотрения комплексов р.з.э. с лигандами типа (XXXV) как молекулярных аддуктов. Аналогично молекулярные комплексы образуют в спиртовых и водно-спиртовых средах гидриды карбоновых кислот (XXXVIa и XXXVIb) [211, 212] и 2-пиридиноамидоксими (XXXVII) [246].

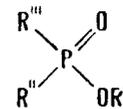


XXXVII

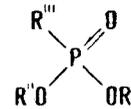
Большое количество комплексов лантаноидов, полученных на основе неорганических и органических соединений с группой  $P=O$ , описаны в монографии Яцимирского [6, с. 112]. Подчеркнем, что во всех этих комплексах р.з.э. связь осуществляется через атомы кислорода, как наиболее жесткого центра группировки  $P=O$ . В качестве лигандов, приводящих к получению молекулярных аддуктов, использованы алифатические и ароматические окиси фосфинов (XXXVIII [6, 13, 246–251]) и органические эфиры фосфорсодержащих кислот: алкилдиалкилфосфинаты (XXXIX [6, 13]), диалкил и диарилфосфонаты (XL [6, 13, 252, 253]), триалкил- и триарилфосфаты (XLI [6, 13, 254–258]) и дифосфонаты (XLII [6, 13]).



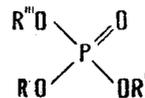
XXXVIII



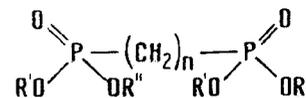
XXXIX



XL



XLI

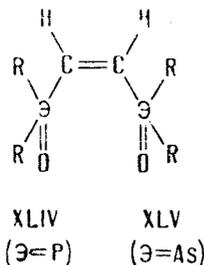
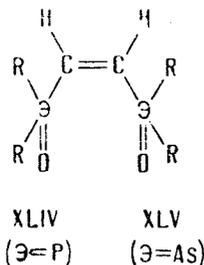
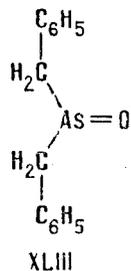


XLII

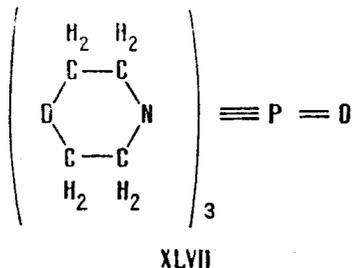
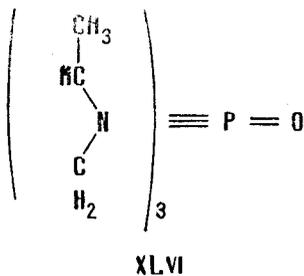
$R', R'', R''' = Alk, Ar$

Комплексы р.з.э. на основе лигандов (XXXVIII–XLII) состава  $LnX_3 \cdot nL \cdot mH_2O$  ( $n=2-8$ ;  $m=0-6$ ) образуются из подкисленных водных и спиртовых сред.

Известны также комплексы дибензиларсина (As-O-доноры XLIII [259]), 1,2-этиленбис (дифенилфосфин) и арсинтоксида (XLIV [260]).



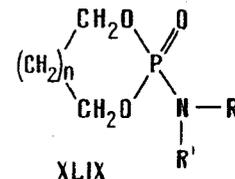
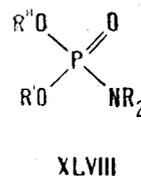
Получены комплексы р.з.э. с фосфиноксидами, в которых заместителями (R) являются гетероциклические N- и O-содержащие соединения, например азиридилил (XLVI [81, 249] или морфолин (XLVII [261]).



В обоих лигандах появляются новые потенциально возможные центры локализации координационной связи, но ИК-спектроскопические исследования отчетливо свидетельствуют о координации р.з.э. по атому кислорода группы P=O [81]. Комплексы три [1-(2 метил)азиридилил]-фосфиноксида (XLVI) интересны тем, что получены в весьма экзотическом растворителе— триэтилортоформате [81].

Отметим, что имеются обобщения, охватывающие многочисленные данные по координационной химии р.з.э. с R<sub>n</sub>Э-O-лигандами [136, 262—264], где Э=S, Se, N, P, As.

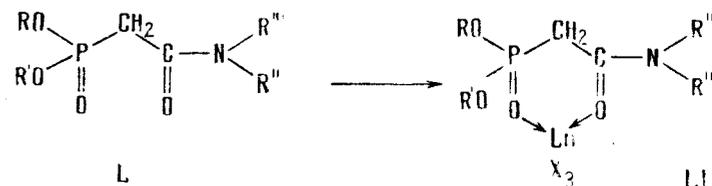
Среди лигандов, содержащих в качестве потенциально возможных донорных центров атомы кислорода, азота и фосфора, важное место занимают алкил- и фенилфосфорамиды (XLVIII [6, 13, 64]). Особенно много комплексов синтезировано на основе гексаметилфосфамида [40, 88, 265—271]



R, R', R'' = H, Alk, Ar

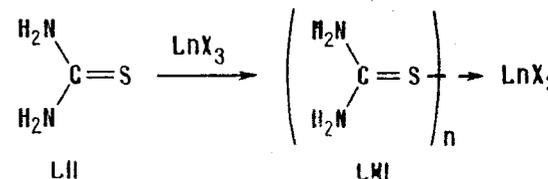
Комплексы лигандов типа XLIX легко получают при взаимодействии LnX<sub>3</sub> с гексаметилфосфинамидом в спиртовой или ацетоновой среде.

Интересными O, O, N, P-донорными лигандами являются диалкилкарбаомилметиленфосфонаты (L), образующие с LnX<sub>3</sub>, очевидно, устойчивые металл-хелаты типа (XLI)



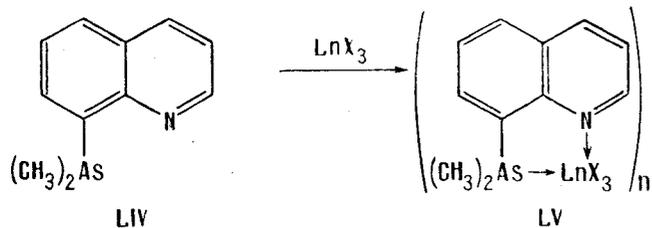
Структура (LI) объясняет, почему лиганды типа (L) являются эффективными экстрагентами [6]. Синтезированы комплексы на основе гексаметилфосфортриаида [88, 272] и октаметилпирофосфорамидом [273].

Хотя S-донорными монодентатными лигандами комплексы р.з.э. практически не изучены [5, 6, 13], можно считать доказанным, что к S-донорам (в комплексах лантаноидов) относится тиокарбамид (тиомочевина—LII) [274—282]



Тиомочевинные комплексы (LIII) получают при взаимодействии лигандов и солей лантаноидов в водных (нейтральных или слабокислых средах [6]), а также из водно-органических и органических сред [13, 274—282]. Состав комплексов колеблется в широких пределах от LnX<sub>3</sub>·L·nH<sub>2</sub>O (n=1,2) [6] до LnX<sub>3</sub>·4L. Весьма интересно, что тиокарбамидным комплексам

итриевой группы приписан состав  $4\text{LnCl}_3 \cdot 5\text{L} \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ , где  $\text{Ln} = \text{Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y}$ ;  $\text{L} = \text{XLII}$  [281]. Значительный интерес представляют комплексы р.з.э. с 8-диметиларсинохинолином (LIV), включающие металлоцикл  $\text{N}-\text{Ln}-\text{As}$  (LV) [283]



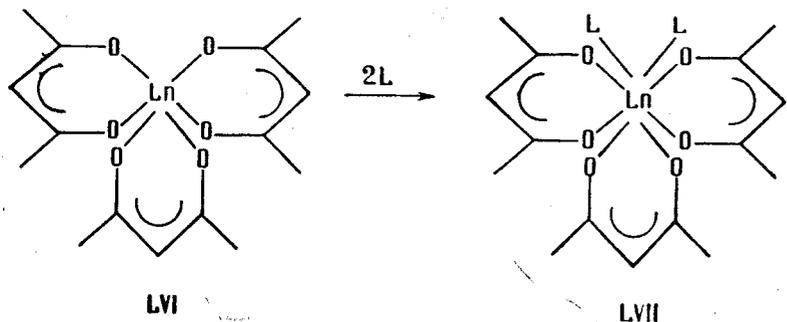
Взаимодействием  $\text{LnCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln} = \text{La}-\text{Lu}$ ), за исключением Pr и Y, ( $n=6-7$ ) с соответствующими солями дитиофосфиновых кислот в горячем этаноле получены нейтральные и катионные комплексы, содержащие P и S-донорные атомы [284].

Синтезированы отдельные представители комплексных соединений р.з.э. с Si—N-группировками: трис [бис (триметилсил)амидо] лантаноиды [285, 286], комплексы триметилсилламина [85] общей формулы  $[\text{La}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}\text{O}=\text{PAr}_3]$  и  $[\text{La}_2\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_4 \cdot (\text{O}_2)(\text{Ar}_3\text{P}=\text{O})_2]$ , а также 1-метилсилантрапа [287].

Комплексы силиламинных лигандов р.з.э. интересны тем, что в них лантаноиды проявляют низкие координационные числа (например [85], к.ч.=4, а окружение Ln является тетраэдрическим).

К комплексам молекулярного типа могут быть отнесены комплексные соединения оснований с металл-хелатами β-дикетонатов р.з.э. (LVI), выступающих в качестве кислот Льюиса [6, 14, 131, 288—292].

Например



Хорошо известно, что внутрикомплексные соединения с координационно-насыщенным атомом металла (LVI) вступают во взаимодействие с O, S, Se, N, P, As-донорами, образуя молекулярные комплексы (аддукты) —LVII [6, 14, 293—295].

Для получения комплексов этого типа обычно применяются три способа [292].

1. Взаимодействие стехиометрических количеств  $\text{Ln}(\text{DK})_3 \times \times 2\text{H}_2\text{O}$  и п-основания в подходящем растворителе (вода, спирт, гексан) или в его отсутствии, где DK—дикетонатный анион.

2. Перекристаллизация три (β-дикетонатов) р.з.э. из спиртового раствора дополнительного лиганда.

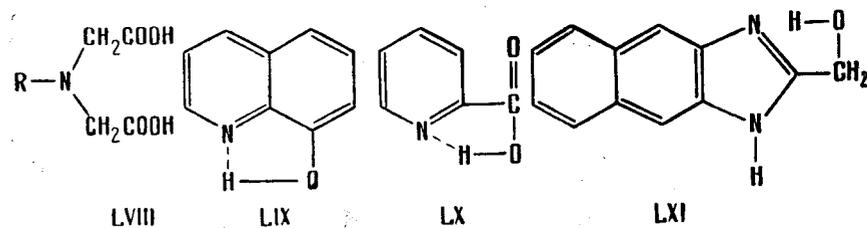
3. Метод возникающих реагентов — введение в реакцию смесь при синтезе β-дикетонатов лантаноидов дополнительного лиганда.

В качестве доноров (экстралигандов [296]) чаще всего выступают азотсодержащие алифатические, ароматические и гетероциклические соединения [6, 14, 288—289], P=O-доноры [6, 290—292], различные кислородсодержащие лиганды [6, 13].

В заключение отметим, что, помимо аддуктов типа  $\text{Ln}(\text{DK})_3 \cdot n\text{L}$  (где DK—депротонированный β-дикетонатный остаток), три (β-дикетонаты) р.з.э. образуют с п-основаниями катионные комплексы —  $[\text{HNR}_3]^+[\text{Ln}(\text{DK}_4)]^-$  или  $[\text{HNet}]^+[\text{Ln}(\text{DK})_4]^-$ , в которых R = Alk, Ar, Net—пиридин, хинолин и другие гетероароматические азотсодержащие системы [6].

Образование аддуктов п-оснований зафиксировано и в случае дивалоилметанатных комплексов р.з.э. [297—299].

**Внутрикомплексные соединения лантаноидов.** Еще в 60-х годах ВКС лантаноидов были ограничены [6] комплексными соединениями р.з.э. с окси- и аминокислотами, метилкарбоксильными производными аминов, комплексонами — (LVIII) и отдельными окси- и карбоксипроизводными гетероароматических аминов, например, 8-оксихинолином — LIX, 2-карбоксиазидами — LX и оксиметилпроизводными — Ag-азолов — LXI)



Применение неводных растворителей и специальных условий синтеза привело к существенному прогрессу в области препаративного выделения ВКС лантаноидов, который будет показан нами ниже.

**Соли органических кислот лантаноидов.** Соли р.з.э. с органическими кислотами могут быть рассмотрены как промежуточные соединения между молекулярными комплексами и ВКС. С ВКС их роднят те обстоятельства, что кислые Н-атомы молекул лигандов в них замещены на р.з.э. и при подходящих стерических условиях реализуются металлоциклы; с молекулярными комплексами их объединяет способность вступать в межмолекулярную ассоциацию с участием акцепторного атома Ln и ненасыщенных донорных центров кислотных остатков соседних молекул.

**Моно-, ди- и оксикарбоновые кислоты.** Соли карбоновых кислот легко получают при растворении окислов р.з.э. или карбонатов лантаноидов в соответствующих кислотах [6], из солей редкоземельных элементов и кислот в подщелочных водных или спиртовых растворах [5, 6, 104]. Обзор работ, опубликованных до 1965 г., по синтезу солей лантаноидов с моно- и дикарбоновыми, окси- и аминокислотами алифатического, ароматического и гетероциклического рядов содержат монографии [5, 6, 104]. За последние 10 лет осуществлен синтез солей р.з.э. уксусной [303—302], щавелевой [303—307], гликолевой [308, 309], яблочной [310—312], лимонной [313—318], винной [319—321], миндальной [322] и непредельной маленновой [323] кислот.

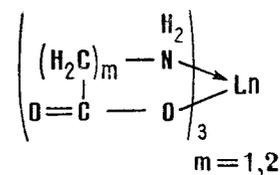
Среди солей р.з.э. ароматических кислот важное место занимают соединения бензойной [324], бензиловой [325], нафтойной [326, 327] и оксиароматической кислот [328—333].

В том случае, когда рядом с карбоксильной группой расположены группировки с донорными О-атомами, наблюдается замыкание металлоцикла и образование ВКС. Такая ситуация характерна для О-оксибензойных [6, 328] и О-оксинафтойных [327, 330] кислот.

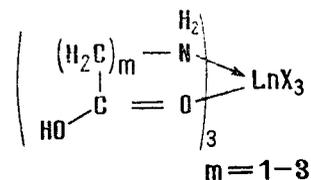
Все рассмотренные соединения имеют состав  $(L_n - H_m)_n L_n$ , где L—протонодонорные лиганды и  $L_n(L)_n X_3$ ,  $L_n$ —лантаноид.

**Аминокислоты.** Большую группу лигандов, широко используемых в химии комплексных соединений р.з.э. [5—7, 13], составляют аминокислоты.

Подчеркнем, что характер реагирования солей р.з.э. с аминокислотами существенным образом зависит от pH-среды: из нейтральных сред выделяются молекулярные аддукты типа  $L_n X_3 \cdot nL \cdot mH_2O$ , в то время как из щелочных—продукты замещения Н-атомов карбоксильных групп, типичные ВКС (например, LXII)

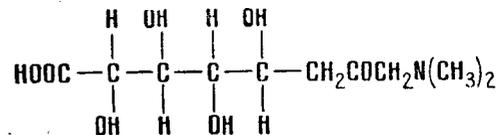


LXII



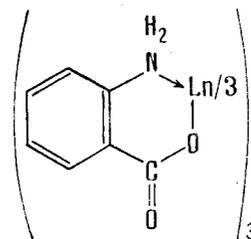
LXIII

Так, простейшая аминокислота—глицин—в водных нейтральных растворах образует с солями р.з.э. молекулярные комплексы (LXIII,  $m=1$ )  $L_n Cl_3 \cdot nL$  ( $n=1-3$  в зависимости от соотношения реагентов) [334], а в щелочном спиртовом растворе—ВКС (LXII,  $m=1$ ) [335]. Также ведут себя гетероциклические аминокислоты—гистидин, триптофан [335], дикарбоновые аминокислоты [336] и полиоксинаминокислоты, например пангамовая кислота (LXIV [337])

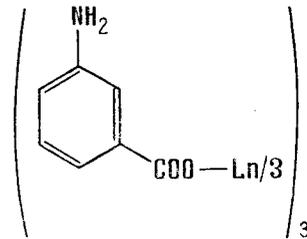


LXIV

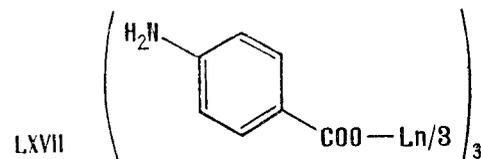
Довольно много комплексов р.з.э. синтезировано на основе аминокислот ароматического ряда (LXV—LXVII), среди которых особое место занимают антранилаты (LXV) [6, 337—341]



LXV

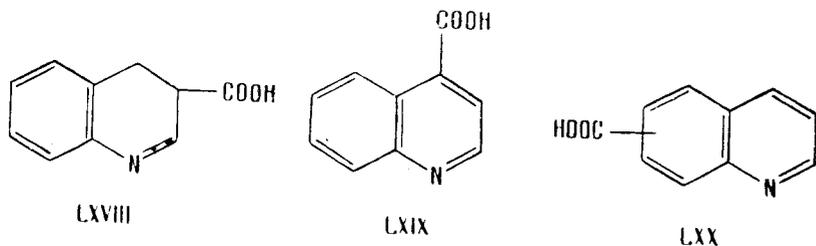


LXVI

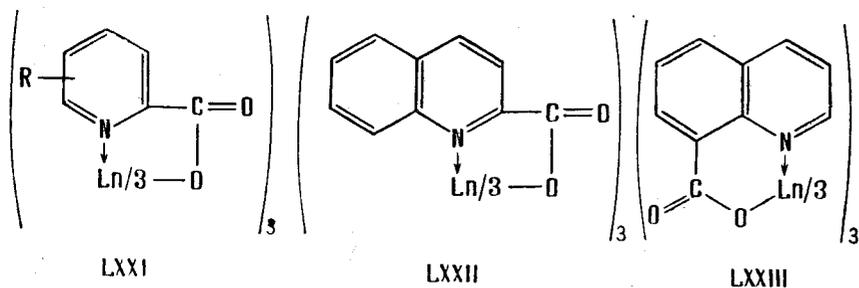


LXVII

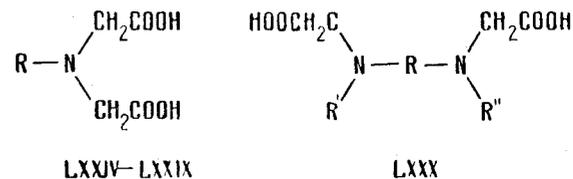
Соединения (LXV) являются типичными ВКС, тогда как (LXVII) и (LXVIII)—обычными солями. Из водных, водно-спиртовых и спиртовых сред при pH-4—5 синтезированы комплексы пиридин [6, 13, 341, 342] и хинолин [6, 13, 343—346] карбоновых кислот. В зависимости от положения в гетерокольце карбоксильных групп азинкарбоновые кислоты образуют с р.з.э. обычные соли (с межмолекулярной ассоциацией), например, на основе (LXVIII—LXX) [6, 345]



В случае, когда карбоксильная группа находится рядом с N-атомом, гетерокольца р.з.э. образуют ВКС (LXXI—LXXIII) [6, 345]



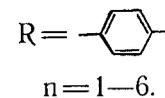
**Комплексоны.** Наиболее изученным классом комплексных соединений р.з.э. являются ВКС комплексонов, отличающиеся высокой устойчивостью [5, 6, 13, 104, 347—350]. Связь в этих соединениях осуществляется через N-атом и O-атомы карбоксильных групп, что приводит к образованию металлоциклических структур [6, 104, 347—350]. По числу аминогрупп важнейшие комплексоны делятся [6] на моноаминные (LXXIV—LXXIX), диаминные (LXXX, LXXXI), триаминные (LXXXII—LXXXIV) и полиаминные (LXXXV, LXXXVI)



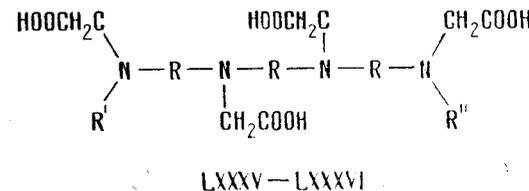
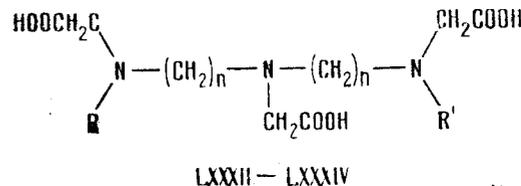
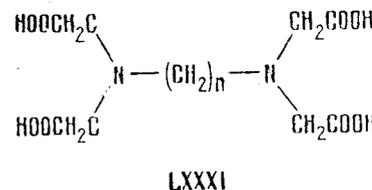
LXXIV : R=H (ИДУК)  
LXXV : R=CH<sub>3</sub> (МИДУК)

LXXX : R', R''=H, Alk, Ar  
R=(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>, n=1—6

LXXVI : R=Ar (АИДУК)



LXXVII : R=CH<sub>2</sub>Ar (БИДУК)  
LXXVIII : R=CH<sub>2</sub>COOH (НТУК)  
LXXIX : R=Het, CH<sub>2</sub>Het (ПИДУК)



LXXXII n=2—4; R, R'=H, Alk, Ar  
LXXXIII с I n=2, 4; R, R'=CH<sub>2</sub>COOH  
LXXXIV с II R'=Alk; R=CH<sub>2</sub>COOH  
LXXXV R=(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>; R'=H, Alk, Ar  
LXXXVI R=(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>; R'=CH<sub>2</sub>COOH

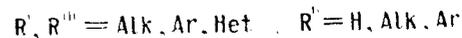
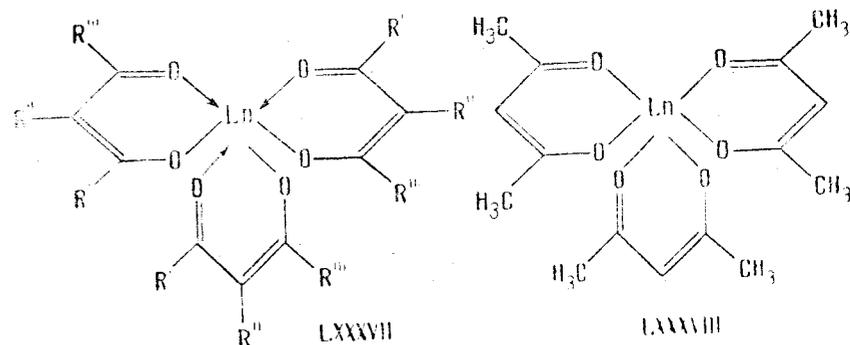
Детально методика синтеза и типы образующихся ВКС комплексонов описаны в монографиях Яцимирского [6] и Храмова [104]. Краткие выводы из этого рассмотрения можно свести к следующему.

Наиболее широкое распространение получили [6, 104] способы синтеза твердых комплексонов лантаноидов путем взаимодействия окислов или карбонатов р.з.э. с комплексонами (метод А) и взаимодействием солей редкоземельных элементов с комплексонами щелочных металлов или аммония в воде (метод Б). Применение указанных методов зависит от величины констант диссоциации комплексонов: для сильных, хорошо растворимых кислот лучше использовать способ А, тогда как методом Б можно пользоваться для достаточно широкого набора комплексов и солей р.з.э.

Весьма существенна в синтезах комплексонов величина рН-среды: от нее зависит не только тип и состав образующихся ВКС, но и сама возможность протекания реакций комплексообразования. Подбор величин рН, оптимальных для выделения комплексонов, ведется не только эмпирически, но и на основании знания констант ступенчатой диссоциации комплексона и гидролиза соли лантаноида [104, 351]. При этом необходимо учитывать, что процесс синтеза комплексонов р.з.э. сопровождается рядом реакций, приводящих в случае двухосновных комплексонов к образованию ионов ( $\text{Ln}[\text{HA}]^{2+}$ ,  $\text{Ln}[\text{HA}]_2^+$ ,  $\text{Ln}[\text{A}]^+$ ,  $\text{Ln}[\text{A}_2]^-$ ) и нейтральных ВКС ( $\text{Ln}[\text{HA}]_3$  и  $\text{Ln}_2\text{A}_3$ ) [104]. В настоящее время из перечисленных типов соединений р.з.э. с комплексонами в твердом состоянии выделены следующие:  $\text{Ln}(\text{HA})_2 \cdot \text{X}$ ,  $\text{Ln}(\text{HA})_3$ ,  $\text{LnA} \cdot \text{X}$ ,  $\text{NH}_4^+ \text{LnA}_2^-$  и  $\text{Ln}_2\text{A}_3$  [104]. Образование комплексонов типа  $\text{Ln}(\text{HA})^{2+} \cdot \text{X}_2$ , не выделенных в индивидуальном виде, описано в ряде работ [104]. Считается [104], что основными факторами, определяющими преимущественное образование комплексонов р.з.э., являются степень ионизации лигандов, константа устойчивости и растворимости комплексонов, константы скорости прямой и обратной реакций образования рассматриваемых ВКС, а также природа комплексона. Среди последних в реакциях комплексообразования с лантаноидами наиболее изученными являются иминодиацетаты (LXXIV—LXXIX) [6, 104, 352—365], диаминотетраацетаты (LXXXI) [6, 104, 366—379], диаминопента- и гексаацетаты (LXXXII) [380—383] и ряд других азотсодержащих комплексонов [104, 384—387]. Помимо азотистых комплексонов достаточно широко в синтетической химии комплексонов р.з.э. представлены ВКС фосфорсодержащих комплексонов [104].

В заключение отметим, что тонкое строение лигандной системы комплексонов (заместители R, число  $\text{CH}_2\text{COO}$ -групп и «n») существенно сказывается на типе и свойствах комплексонов [104].

**β-дикетонаты лантаноидов.** Одним из самых распространенных классов ВКС редкоземельных элементов являются β-дикетонаты (LXXXVII) [5, 6, 13, 14], среди которых первостепенную роль играют триацетилацетонаты р.з.э. (LXXXVIII) [13, 14]



β-дикетонаты р.з.э. получают чаще всего при взаимодействии β-дикетонатов аммония и солей р.з.э. в водной среде [5, 6]:  $3\text{NH}_4(\text{L}-\text{H}) + \text{LnX}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{LnL}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{NH}_4^+ + 3\text{X}^-$ . Вместе с

тем, благодаря применению в синтезе β-дикетонатов лантаноидов органических сред (главным образом, 95% этанола), стали применяться и другие методики.

1. Из солей р.з.э. (ацетатов, хлоридов или оксихлоридов, нитратов) и β-дикетонов [388] —  $\text{Ln}^{3+} + 3\text{L} \rightarrow (\text{L}-\text{H})_3\text{Ln} + 3\text{H}^+$ .

2. Из нитратов лантаноидов и бариевых солей β-дикетонатов [389, 390] —  $2\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} + 3\text{Ba}(\text{L}-\text{H})_2 \rightarrow 2\text{Ln}(\text{L}-\text{H})_3 + 3\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + 2n\text{H}_2\text{O}$ .

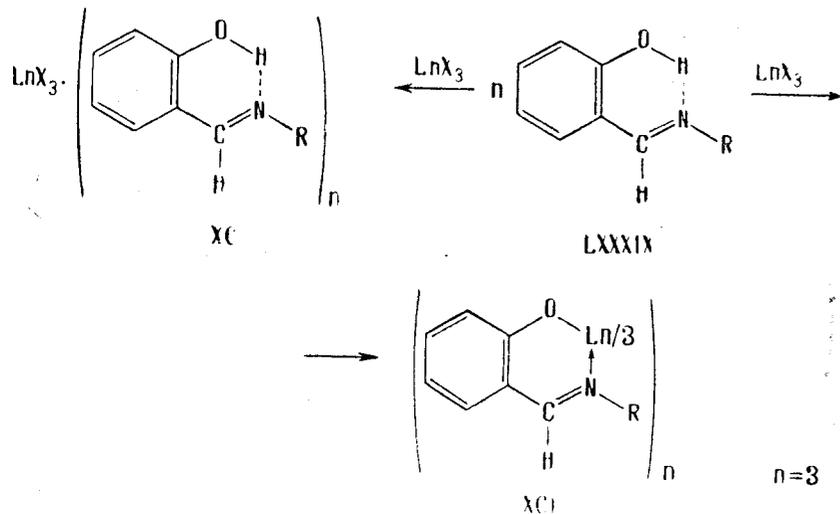
Влияние условий синтеза β-дикетонатов на состав образующихся ВКС, методы синтеза гидратов ацетилацетонатов с различным содержанием молекул воды детально описаны в обзоре [14] и не требуют специального рассмотрения. Подчеркнем, однако, что кроме β-дикетонатов состава  $\text{Ln}(\text{L}-\text{H})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n = 0-3$ ) в случае церия могут быть выделены тетрадикетонаты —  $\text{Ce}(\text{L}-\text{H})_4$  [6, 14, 391, 392]. Последнее соединение было синтезировано еще в 1913 г. взаимодействием гидроксида церия (IV) с β-дикетоном в воде [393]; оно может быть получено

из нитрата четырехвалентного церия в водно-аммиачной среде [383] или окислением три β-дикетоната в бензоле [391, 392]. Синтезы β-дикетонатов указанными выше методами описаны в работах [394—400].

Осуществлен синтез моно-β-дикетонатов лантаноидов [401, 402].

Все рассмотренные β-дикетонаты имеют координационный узел LnO<sub>6</sub> и относятся к ВКС с кислородным окружением центрального атома. К последним должны быть отнесены внутрикомплексные соединения р.з.э. с ароматическими ортооксиальдегидами, кетонами и о-окси-кислотами, синтетическая химия которых разработана весьма ограниченно [6, 13, 403—408].

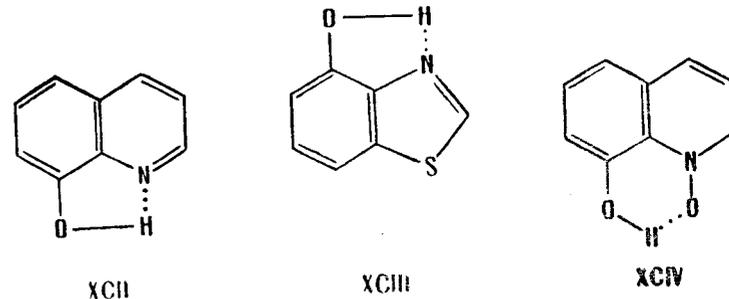
#### ВКС лантаноидов с координационным узлом MO<sub>3</sub>N<sub>3</sub>.



Шиффовые основания (LXXXIX), являющиеся классическими лигандами для получения внутрикомплексных соединений переходных металлов [1, 2, 47, 409], стали использоваться в координационной химии р.з.э. сравнительно недавно [13]. При этом было показано, что в зависимости от условий синтеза на основе лигандов (LXXXIX) могут быть получены комплексы двух типов: молекулярные аддукты (XC) [84, 410] и внутрикомплексные соединения (XCI) [13, 43, 44, 411—417]. Трудности получения ВКС (XCI) связаны со сравнительно высокой основностью лигандов, способствующей выпадению из водно-органических сред гидроксидов р.з.э. В этой связи были разработаны

методы синтеза комплексов оснований Шиффа типа (XCI) из неводных сред с применением солей органических кислот лантаноидов. Так [43, 44, 414, 418] в бензоле с применением алкогولات металлов осуществлен синтез салицилальдиминатов р.з.э. (XCI, R = Alk, Ar).

8-оксихиноляты р.з.э. состава Ln(L—H)<sub>3</sub> получают при взаимодействии спиртового лиганда (XCII) и водного раствора солей лантаноидов [6, 13, 419]. В водно-спиртовых средах были синтезированы лантаноидные ВКС 4-оксибензтиазола (XCIII) [6] и N-оксидов оксина (XCIV) [209, 420—422]



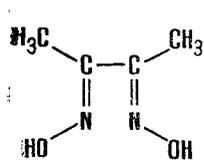
Получены смешанные ВКС редкоземельных элементов (лантана, празеодима и неодима) на основе 8-оксихинолина и комплексов (например, 1,2-диаминоциклогексантауксусной кислоты [423]). Из водной среды при pH=5—7.5, которые достигаются добавлением щелочей [6] или карбоната натрия [345], получают ВКС на основе 2-пиридин [6, 424, 425] и пиколин [343—345, 426, 427]—карбоновых кислот.

Азинкарбоновые кислоты с другим положением карбоксильных групп в гетерокольце образуют соли р.з.э. с межмолекулярной координацией LnN<sub>m</sub>O<sub>n</sub> [345, 428, 429].

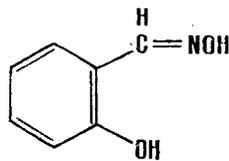
Довольно широко в качестве лигандов для получения ВКС лантаноидов применяются оксимы. Так, из спиртовых или водно-спиртовых сред синтезируются ВКС диметилглиоксима (XCV) [430], салицилальдоксима (XCVI) [431, 432], пиридинамидоксима (XCVII) [433] и α-фуриноксима (XCVIII) [434].

Среди других внутрикомплексных соединений р.з.э. следует отметить комплексы различных O-окси- и O,O-диоксиазокрасителей ароматического и гетероциклического рядов, синтетическая химия которых практически не разработана [6, 13, 435, 436].

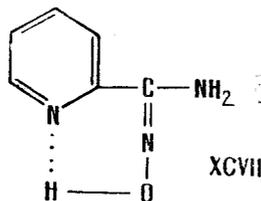
Металл-хелаты р.з.э. с координационным узлом MN<sub>m</sub>. ВКС лантаноидов с азотным окружением ц. а. стали известны срав-



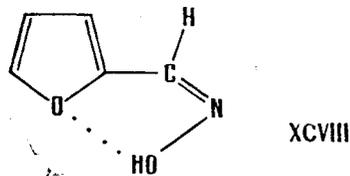
XCV



XCVI

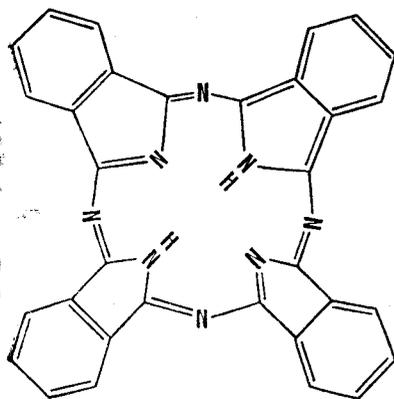


XCVII

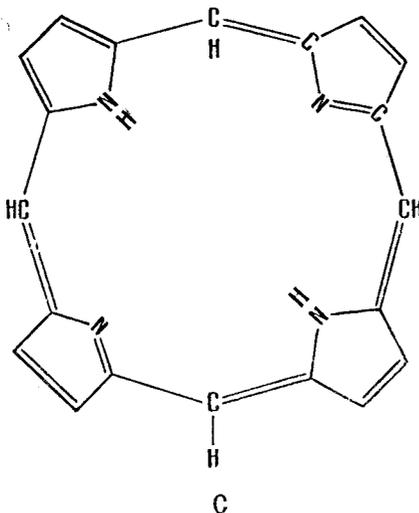


XCVIII

нительно недавно [6, 7, 13]. Только в 1964 г. были получены первые комплексы этого типа на основе фталоцианина (XCIX) [6, 437—439], которые в последствии детально изучались [20, 96, 440—447]



XCIX



C

Как установлено, фталоцианин образует с р.з.э. три типа ВКС  $\text{LnPcX}$  [6, 96, 437, 438],  $\text{HLnPc}_2$  [20, 96, 441—447] и  $\text{PcLnPc}_{\text{ox}}$  [443—445], где  $\text{Pc}$ —анион фталоцианина—

$[\text{C}_{32}\text{H}_{16}\text{N}_8]^{4-}$ ,  $\text{Pc}_{\text{ox}}$ —окисленный анион фталоцианина,  $\text{X}=\text{Cl}$ ,  $\text{COOH}$ .

Метод твердофазного синтеза был использован и для получения комплексов лантаноидов [23] с важнейшей биохимической системой—порфирином (C) [23]. Так, при нагревании смеси безводных  $\text{LnX}_3$  с октаэтилпорфирином ( $\text{LH}_2$ ) в имидазоле при  $210^\circ$  в атмосфере азота получены ВКС типа  $\text{LLnOH}$ .

Другой способ синтеза порфиринов р.з.э. основан, как указано выше, на лигандном обмене: ВКС получены из 2,4-пентандионов соответствующих лантаноидов в средах 1,2,4-трихлорбензола [24, 25]. Синтезированы [22] ВКС р.з.э. с координационным узлом  $\text{LnN}_6$  и на основе уникальной боразотной системы—полипиразолпирборатов [448].

Вместе с тем практически не разработана [13] синтетическая химия ВКС р.з.э. с хелатным узлом  $\text{LnN}_m$  на основе простых азотсодержащих лигандов, обеспечивающих узел  $\text{LnN}_m$  в металлоцикле, хотя для других металлов этот класс лигандов стал широко распространенным [46, 105, 449, 450].

Не лучше обстоит дело с использованием в координационной химии р.з.э. хелатообразующих лигандов, в циклы которых входят другие, кроме кислорода и азота, гетероатомы. Например, известны лишь единичные работы по ВКС лантаноидов с  $\text{LnN}_m\text{S}_n$ —хелатным узлом [451—453]. Сведения же о ВКС, в металлоцикл которых включены P-, As- или Se-донорные центры, а также неопределенные  $\pi$ -донорные группировки, вообще отсутствуют.

**Металлоорганические соединения.** Химия металлоорганических производных лантаноидов, в которых осуществляется связь  $\text{Ln}-\text{C}$ , стала развиваться сравнительно недавно [6, 17, 29], хотя доказательства существования алкильных и арильных соединений лантаноидов были получены еще в 30-х [454] и 40-х [455] годах.

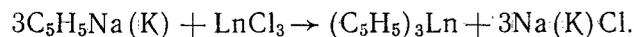
**$\sigma$ -органопроизводные лантаноидов.** При взаимодействии метил- и фениллития с хлоридами лантаноида и празеодима в среде ТГФ при  $0^\circ\text{C}$  получены индивидуальные соединения  $\text{LiLa}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$  и  $\text{La}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{ТГФ}$  [32]. В эфирнотетрагидрофурановой смеси удалось осуществить синтез [456] иттриевых производных  $(\text{CH}_3)_3\text{Y} \cdot n\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$  и  $\text{Y}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ .

В последнее время синтезирован и целый ряд других  $\sigma$ -связанных органолантаноидных комплексов [30, 457—460]. Синтезы осуществлялись из металлопроизводных алкил- и арилов и солей лантаноидов, а также прямым методом из нульвалентных р.з.э. и соответствующих лигандных систем. Так, комплексы лантаноидов с бутадиеном и его диметилзамещенным полу-

чены соконденсацией р.з.э. (La, Er) с диенами при  $-196^{\circ}\text{C}$  [30]. Синтезированы и некоторые карбонилпроизводные р.з.э. [461].

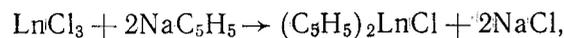
Важно отметить, что в большинстве металлоорганических производных р.з.э. металл имеет степень окисления равную 3+. Вместе с тем установлено [462, 463], что европий и иттербий при взаимодействии с иодзамещенными алкилами и арилами (RI) в ТГФ образуют соединения  $\text{RLnI}$ , подобные реактиву Гриньяра, в которых металл проявляет степень окисления 2+.

**$\pi$ -комплексы редкоземельных элементов.** Как следует из данных [6, 13, 17, 29, 464—466], наиболее изученным классом  $\pi$ -комплексов лантаноидов являются  $\pi$ -циклопентадиенильные производные р.з.э. Их синтез практически всегда [6, 7] осуществляется из циклопентадиенилов щелочных металлов и галогенидов (преимущественно хлоридов) лантаноидов



Сводки о синтезированных три ( $\pi$ -циклопентадиения) лантаноидах, как и отдельные прописи их получения, содержатся в сборниках [6, 17, 464—466] и не требуют специального рассмотрения. Подчеркнем, однако, что кроме три  $\pi$ -циклопентадиенильных производных для отдельных лантаноидов получены ди- и моноциклопентадиенильные комплексы:  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{LnX}$  и  $\text{C}_5\text{H}_5\text{LnCl}_2 \times 3\text{TГФ}$ , где X — галоген, метокси-, фенокси- или ацилоксигруппы [17].

Дициклопентадиениллантаноидхлориды получены [467] при взаимодействии  $\text{LnCl}_3$  и двух эквивалентов  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Na}$  в ТГФ или взаимодействием трициклопентадиенильных производных с трихлоридами тех же металлов по нижеследующим реакциям соответственно:



Моноциклопентадиенильные производные лантаноидов синтезированы в тетрагидрофурановых растворах  $\text{LnCl}_3$  с эквимольным количеством  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Na}$  [17, 468]:  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Na} + \text{LnCl}_3 \xrightarrow{\text{TГФ}} \text{C}_5\text{H}_5\text{LnCl}_2 \cdot 3\text{TГФ} + \text{NaCl}$ , где  $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Lu}$ .

Описаны и другие пути синтеза моно- и дициклопентадиенильных комплексов [470].

Во всех указанных выше  $\pi$ -циклопентадиенильных производных степень окисления металла равна 3+, хотя известны и не-

которые циклопентадиенилы р.з.э., в которых лантаноиды находятся в двух- и четырехвалентном состоянии [17].

При взаимодействии лантаноидов (европия и иттербия) и циклопентадиена в жидком аммиаке [471, 472], восстановлении дициклопентадиенилхлорида иттербия натрием [473] или трициклопентадиенилсамария нафталинкалием [474] в ТГФ получены комплексы  $\text{Ln}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  или  $\text{Ln}(\text{C}_5\text{H}_5)_2 \cdot \text{TГФ}$  [17].

Соединения со степенью окисления 4+ известны лишь для церия [17, 475—478]. Среди ряда описанных методик получения  $\text{Ce}(\text{C}_5\text{H}_5)_4$  наиболее удачной является предложенная Брадлеем [17, 479].

Подобно  $\pi$ -циклопентадиенильным комплексам, в ТГФ при  $-78^{\circ}\text{C}$  синтезированы три ( $\pi$ -инденильные) производные  $(\text{C}_9\text{H}_7)_3\text{Ln} \cdot \text{TГФ}$ , где  $\text{Ln} = \text{La}, \text{Sm}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Yb}$  [17, 480], а также тетраинденилцерий [476, 478, 481].

**$\pi$ -циклогептатриенильные и  $\pi$ -циклооктатетраеновые производные лантаноидов.** При взаимодействии дипиридиниевого комплекса четырехвалентного церия  $[(\text{C}_5\text{H}_5\text{NH})_2]^{2+} [\text{CeCl}_6]^{2-}$  с циклогептатриеном в среде бензола получено циклогептатриенильное производное лантаноидов —  $(\text{C}_7\text{H}_7)_2\text{CeCl}_2$  [482].

Гораздо большее количество комплексов р.з.э. синтезировано на основе циклооктатетраена (ЦОТ): ЦОТ $\text{Ln}$  [483], [ЦОТ $_2\text{Ln}$ ] $-\text{K}^+$  [484, 485] и ЦОТ  $\text{LnCl} \cdot 2\text{TГФ}$  [486]. Синтез моноциклооктатетраеновых комплексов  $\text{Ln}(\text{Ln} = \text{Er}, \text{Yb})$  осуществлен путем взаимодействия лантаноидов и циклооктатетраена в жидком аммиаке и инертной сухой атмосфере [483]. Эти комплексы интересны тем, что р.з.э. имеют степень окисления 2+, причем производное иттербия является диамагнитным [17].

Комплексные соединения второго типа с дициклооктатетраеновivalентами получают из дикалиевого производного циклооктатетраена в растворе ТГФ [484].

Комплексы третьего типа неожиданно выделены из раствора ТГФ, содержащего безводные  $\text{LnCl}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$ ), калиевые соли дианиона циклооктатетраена и аниона циклооктатетраена при  $-20^{\circ}\text{C}$ . Эти же соединения легче получают из растворов  $\text{LnCl}_3$  и 1 эквивалента дианиона циклооктатетраена в ТГФ при  $-15^{\circ}$  [17, 484]. Синтезирован и димерный  $\pi$ -циклооктатетраендиаминный комплекс церия (3+) —  $[\text{Ce}(\text{C}_8\text{H}_8)\text{Cl}] \times 2\text{TГФ}$ , строение которого изучено методом рентгеноструктурного анализа [487]. Структура большинства  $\pi$ -комплексов лантаноидов изучена в кристаллическом состоянии методами ИК-спектроскопии [6, 17, 29], магнетохимии [6, 17] и рентгеноструктурного анализа (17), а в растворе — методом ЯМР и диэлектрических исследований [27, 28, 488, 489]. Не исключено, что  $\pi$ -свя-

заны в комплексах р.з.э. бутадиен и 2,3-диметилбутадиен [30]. Видимо с участием  $\pi$ -системы тетрацианхинодиметана [6] и 1,3,5-тринитробензола [490] образуются комплексы солей р.з.э с органическими  $\pi$ -акцепторами.

\* \* \*

Приведенные в настоящей главе данные свидетельствуют о громадном прогрессе в области синтеза комплексных соединений лантаноидов (см. материал [5, 6]). Он достигнут главным образом за счет широкого использования в синтезах комплексов р.з.э. неводных растворителей и ряда оригинальных методик.

Вместе с тем существенна разница в количестве исследований по синтезу молекулярных комплексов ВКС и металлоорганических производных лантаноидов. Если синтетическая химия молекулярных комплексов р.з.э. достигла бурного расцвета, синтез ВКС, исключая комплексоны и  $\beta$ -дикетонаты и металлоорганические соединения лантаноидов, находится в развитии.

Ограничен пока круг лигандов, использующихся для получения комплексов р.з.э. Все еще главную роль здесь играют O и N-содержащие лигандные системы, тогда как соединения с S, Se, P и As и другими донорными центрами в качестве лигандов практически не используются. Между тем именно этот тип лигандных систем обычно стабилизирует низкие степени окисления металлов, что чрезвычайно важно для решения одной из основных задач координационной химии лантаноидов — получения комплексных соединений с лантаноидами, степень окисления которых отлична от 3+.

Широкое применение принципов синтеза, использующихся в современной координационной химии, разнообразных лигандов и производных р.з.э., умелое варьирование условиями получения комплексов — вот путь для осуществления синтеза комплексных соединений лантаноидов с заранее заданным набором свойств, важных для теоретических и практических целей.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Химия координационных соединений. Под ред. Дж. Бейлара и Буша Д. М., 1960.
2. Синтез неорганических соединений. Под ред. Джолли У., т. 1, т. 2, т. 3. М., 1967, 1970.
3. Скорик Н. А., Кумок В. Н. Химия координационных соединений. М., 1975.
4. Якимов М. А. Основы неорганического синтеза. Л., 1978.

5. Серебренников В. В. Химия редкоземельных элементов. Томск, т. 1, 1959.
6. Яцимирский К. Б. и др. Химия комплексных соединений редкоземельных элементов. Киев, 1966.
7. Forsberg J. H. — *Coord. Chem. Rev.*, **10**, 195 (1973).
8. Браун Д. Галогениды лантаноидов и актиноидов. М., 1972.
9. Yoshi K. C., Pathak V. N. — *Coord. Chem. Rev.*, **22**, 37 (1977).
10. Yousof D. A. *Advances Inorg. Chem. and Radiochemistry*. vol. 20. New York, 1977.
11. Moeller T. *The Chemistry of Lanthanides*. Oxford, 1975.
12. Sinha S. P. *Structure and Bonding*, vol. 30. Verlag Berlin, 1976.
13. Панюшкин В. Т. и др. — *Успехи химии*, **46**, 2105 (1977).
14. Строение, свойства и применение  $\beta$ -дикетонатов металлов. Под ред. Спицина В. И. М., 1978.
15. Современная химия координационных соединений. Под ред. Льюиса Дж., Уилкинса Р. М., 1963.
16. Блэк Д. Ст., Хартшорн А. Дж. — *Успехи химии*, **44**, 260 (1975).
17. Вязанкин Н. С., Щелоков Р. Н., Круглая О. А. — В кн.: *Методы элементоорганической химии*. М., 1974, с. 905.
18. Мартин Д. Ф. — В кн.: *Синтезы неорганических соединений*, т. 1, М., 1966, с. 70.
19. Кендлин Дж., Тейлор К., Томпсон Д. Реакции координационных соединений переходных металлов. М., 1970, с. 15.
20. Москалев П. Н. и др. — *ЖНХ*, **21**, 2259 (1976).
21. Хэмбрайт П. — *Успехи химии*, **46**, 1207 (1977).
22. Bagnall K. W. e. a. — *Inorgan. Nucl. Chem. Letters*, **12**, 555 (1976).
23. Srivastava T. S. — *Bioinorgan. Chem.*, **8**, 67 (1978).
24. Wang C. P., Venteider R. F., Horrocks W. D. — *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 7149 (1974).
25. Wang C. P., Horrocks W. D. — *Tetrahedron Letters*, 2637 (1975).
26. Химия металлоорганических соединений. Под ред. Цейса Г. М., 1964.
27. Посон П. Химия металлоорганических соединений. М., 1970, с. 25.
28. Грин М. Металлоорганические соединения. М., 1972, с. 150.
29. Никитина Т. В. — В кн.: *Методы элементоорганической химии*. М., 1974, с. 143.
30. Evans W. Y., Engerer S. C., Neville A. C. — *J. Amer. Chem. Soc.*, **100**, 331 (1978).
31. Fischer E. O., Fischer H. — *Angew. Chem.*, **76**, 52 (1964).
32. Wilkinson G., Birmingham I. M. — *J. Amer. Chem. Soc.*, **76**, 23, 6210 (1954).
33. Корбетт Н. Д. — В кн.: *Синтезы неорганических соединений*, т. 3. М., 1970, с. 3.
34. Yonson D. A. *Advances in Inorganic chemistry and Radio-chemistry*, **20**, 1 (1977).
35. Асланов Л. А., Порай-Кошиц М. А. — *Коорд. химия*, **1**, 416 (1975).
36. Порай-Кошиц М. А., Асланов Л. А., Короткий Е. Ф. — В кн.: *Итоги науки. Кристаллохимия*, т. 11, М., 1975.
37. Burmeister J. L., Deardoff E. A. — *Inorg. Chim. Acta*, **4**, 97 (1970).
38. Golub A. M. e. a. — *Z. anorgan. allgem. chem.*, **375**, 302 (1970).
39. Malik A. U. — *J. Inorgan. Nucl. Chem.*, **32**, 1743 (1970).
40. Скопенко В. В., Зуб В. Я., Тряшин А. С. — *УХЖ*, **43**, 1136 (1977).
41. Vicentini G., Vieira A. M. S. — *Ann. Acad. Brasil. cienc.*, **45**, 371 (1975).

42. Przystal I. K., Bos W. G., Liss I. B. — J. Inorg. Nucl. Chem., **33**, 679(1971).
43. Agarwall S. K., Tandon S. P. — Synt. React. Inorganic Metallorganic chemistry, **4**, 387(1974).
44. Agarwall S. K., Tandon S. P. — Zeitschrift Naturforschung, **30B**, 50(1975).
45. Яцимирский К. Б. и др. Химия комплексных соединений редкоземельных элементов. Киев, 1966, с. 172.
46. Гарновский и др. — Успехи химии, **42**, 177(1973).
47. Holm R. H., Everett G. W., Chakrovorty A. — Metal Complexes of Shiffs Bases and  $\beta$ -ketoamines, Progress Inorganic chemistry, **7**, 1(1966).
48. Mazdiyanski K. A., in Annual in Inorganic and General Synthesis, ed. Niedenzu K., Zimmer H. — Acad. Press. New York, 1973.
49. McCleverty I. A. — Inorgan. Chemistry Trans. Elements (Scandium, Itrium, Lantanoid), Butterworths, London, 1974.
50. Тершин Г. С. — ЖНХ, **12**, 2401(1967).
51. Крумгольц П. — В кн.: Успехи химии и технологии редкоземельных элементов. М., 1970, с. 143.
52. Гутман В. Химия координационных соединений в неводных растворах. М., 1971.
53. Груздев В. П., Ермолаев В. Л. — ЖНХ, **19**, 2648(1974).
54. Yeilin N., Marcus T. — J. Inorg. Nucl. Chem., **36**, 1325(1974).
55. Антипенко Б. М., Батяев И. М. — ЖНХ, **20**, 12(1975).
56. Пирсон Р. — Успехи химии, **40**, 1259(1971).
57. Isobe T., Kiba S., Misumi S. — Bull. Chem. Soc., Japan, **40**, 1862(1967).
58. Akiba K. — J. Inorgan. Nucl. Chem., **35**, 2525(1973).
59. Prado I. C., Najjar R. — Ann. Acad. brasil. cienc., **49**, 559(1977).
60. Zinner L. B., Vicentini G., Prado J. C. — An. Acad. brasil. cienc. **50**, 331(1978).
61. Deshpande V. D., Dara S. S. — Indian J. Chem. **A15**, 839(1977).
62. Rana V. B., Sahu S. K. — J. Inorgan. Nucl. Chem., **39**, 2271(1977).
63. Falicissimo A. M. P., Zinner L. B. — An. Acad. brasil. cienc., **49**, 537(1977).
64. Vicentini G., Silva A. M. — An. Acad. brasil. cienc., **49**, 553(1977).
65. Falicissimo A. M. P., Vicentini G., Zinner G. — J. Inorg. and Nucl. Chem., **39**, 1835(1977).
66. Baidur R. S., Yoshi M. A. — Chem. era, **13** (1), (1977).
67. McDonald I., Moeller E. — J. Inorg. and Nucl. Chem., **39**, 2287(1977).
68. Муранов Ю. И. и др. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 2790(1977).
69. Панюшкин В. Т. и др. — Коорд. химия, **4**, 915(1978).
70. Khan B. T., Ali S. F. M. — Nature Acad. Sci. Letters, **1**, 255(1978).
71. Mohan M. — Curr Sci., **46**, 587(1977).
72. Bunzli Y. C., Wessner D. — Helv. Chim. Acta, **61**, 1454(1978).
73. Самойленко В. М., Гарбуз С. В. — ЖНХ, **23**, 2087(1978).
74. Desreux Y. E., Renad A., Duyckaerts G. — J. Inorg. and Nucl. Chem., **39**, 1587(1977).
75. McDonald I. E., Moeller I. — J. Inorg. and Nucl. Chem., **40**, 253(1978).
76. Mohan M. — Gazz Chim. ital., **107**, 309(1977).
77. Скопенко В. В., Тряшин А. С., Клунник Л. А. — ДАН УССР. Б (3), 216(1979).

78. Vicentini G., Zinner L. B., Zinner K. — J. Inorg. and Nucl. Chem., **40**, 690(1978).
79. King R. B., Heckey P. R. — J. Am. Chem. Soc., **96**, 3118(1974).
80. Schumann H., Muller Y. — J. Organomet. Chem., **146**, C5—C7(1978).
81. Vicentini G. e. a. Inorgan. Nucl. Chem. Letters, **13**, 495(1977).
82. Mikulski C. M. e. a. — Transit Metals chem., **3**, 276(1978).
83. McCleverty J. A. Inorgan. Chem. Transit Elements, vol. 4. London, 1976, p. 471.
84. Bulloc K. I., Tajnur - Riahi H. A. — J. Chem. Soc. Dalt. Trans., **36**, (1978).
85. Bradley D. C. e. a. — J. Chem. Soc. Dalt. Trans., 1166(1977).
86. Vicentini G., Vieira A. M. S. — An. Acad. Brasil. cienc., **48**, 725(1976).
87. Vicentini G., Matos Y. E. — An. Acad. Brasil. cienc., **48**, 701(1976).
88. Михеев Н. Б. и др. — ЖНХ, **22**, 3243(1977).
89. Sivapullaiah P. N., Soundararajan S. — Rev. Roum. Chim., **22**, 1493(1977).
90. Zinner L. B., Felicissimo A. M. P. — An. Acad. Bras. cienc., **49**, 139(1977).
91. Vamana M., Toke genku gaugaku хокoku, Res. Repts. Tokyo Denki Univ., **25**, 39(1977).
92. Арнетт Э. М. — В кн.: Современные проблемы физической органической химии. М., 1967, с. 195.
93. Мискиджьян С. П., Гарновский А. Д. Введение в современную теорию кислот и оснований. Киев, 1979.
94. Гарновский А. Д. Дисс. на соиск. учен. степени докт. хим. наук. Ростов н/Д, 1972.
95. Ивановский В. И. Химия гетероциклических соединений. М., 1978.
96. Pastorek R. — Monatsh. Chem., **104**, 90:(1973).
97. Алнев Р. Я. — ЖНХ, **19**, 274(1974).
98. Vicentini G., Garla L. S. — J. Inorg. and Nucl. Chem., **35**, 3973(1973).
99. Vicentini G., Linea M. N. — An. Acad. Brasil. cienc., **45**, 219(1973).
100. Vicentini G., Perrier M. — J. Inorg. Nucl. Chem., **36**, 77(1974).
101. Donoghue T. — Bull. Chem. Soc. Japan, **43**, 271, 932(1970).
102. Semnara A., Condarelli G. — Ann. Chimica, **59**, 978, 990(1969).
103. Панюшкин В. Т. и др. — Коорд. химия, **1**, 548(1975).
104. Храмов В. П. Комплексоны р.з.э. Саратов. 1974.
105. Гарновский А. Д. и др. — Коорд. хим., **6**, 3(1980).
106. Christenl. I., Eatough D. I., Isatt, R. M. — Chem. Rev., **74**, 351(1974).
107. Lamb I. D. e. a. Chemistry of Macrocyclic Compounds, Edit. Melson, Plenum Press, New York, 1978.
108. Gansow O. A. e. a. — J. Am. Chem. Soc., **99**, 7087(1977).
109. Гурьянова Е. Н., Гольдштейн И. П., Ромм И. П. Донорно-акцепторная связь. М., 1973.
110. Гарновский А. Д., Осипов О. А., Булгаревич С. Б. — Успехи химии, **41**, 672(1972).
111. Hard and Soft Acid Bases. ed. Pearson R. G., Pennsylvania, 1973.
112. Батяев И. М., Логинова Н. Н., Привалова Т. А. — ЖНХ, **20**, 2358(1975).
113. Крумгольц П. — В кн.: Успехи химии и технологии р.з.э. М., 1970.
114. Григорович З. Н. — ЖНХ, **8**, 986(1963).
115. Misra S. N., Misra T. N., Mehrotra R. C. — J. Inorg. and Nucl. Chem., **27**, 105(1965).

116. Tripathi I. D., Batwara I. M., Mehrotra R. C. — J. Chem. Soc., **6A**, 991(1967).  
117. Merbach A., Pittelond M. N., Vaccard P. — Helv. Chim. Acta, **55**, 44(1972).  
118. Крутоус А. Н., Батяев И. М. — ЖНХ, **19**, 1234(1974).  
119. Пахомова Д. В., Кумок В. Н., Серебренников В. В. — Тр. Томск. ун-та, **204**, 406(1971).  
120. Пахомова Д. В., Кумок В. Н., Серебренников В. В. — ЖНХ, **16**, 2991(1971).  
121. Asso M., Mossyan Y., Berlian D. — C. R. Acad. Sci., **C880**, 109(1975).  
122. Dutt N. K., Sanial S. — J. Inorg. and Nucl. Chem., **34**, 651(1972).  
123. Padje S. B., Yashi C. R., Kulkarni B. A. — J. Inorg. and Nucl. Chem., **39**, 1289(1977).  
124. Cashellani B. C. e. a. — J. Inorg. and Nucl. Chem., **34**, 3259(1972).  
125. Осипов О. А., Ромова М. Г. — ЖНХ, **9**, 2126(1964).  
126. Кендлин Дж., Тейлор К., Томпсон Д. — Реакции координационных соединений переходных металлов. М., 1970.  
127. Balahura R. Y., Levis N., — Coord. Chem. Rev., **20**, 109(1976).  
128. Dutt N. K., Rahut S. — J. Inorg. and Nucl. Chem., **32**, 2905(1970).  
129. Dutt N. K., Rahut S. — J. Inorg. and Nucl. Chem., **33**, 1725(1971).  
130. Яцимирский К. Б. Введение в бионеорганическую химию. 1976, с. 45.  
131. Яцимирский К. Б. и др. — В кн.: Строение, свойства и применение β-дикетонатов металлов. М., 1978, с. 19.  
132. Cassol A., Seminago A., Paoli G. — Inorg. Nucl. Chem. Lett., **9**, 1163(1973).  
133. Izatt R. M., Lamb I. D., Cristensen I. I. — J. Am. Chem. Soc., **99**, 8344(1977).  
134. Seminago A., Condarelli G. — Termochimica Acta, **12**, 173(1975).  
135. Корнеева Л. Г., Барабанова В. А. Коорд. химия, **4**, 193(1978).  
136. Kogrikar D. K. e. a. — Structure and Bonding, **34**, 135(1978).  
137. Полонский А. В. Коорд. химия, **6**, 825(1977).  
138. Алиев Р. Я. — Докл. АН АзССР, **31**, 29(1975).  
139. Серебренников В. В., Иванова Е. И., Алексеенко Л. А. — ЖНХ, **4(6)**, 1377(1959).  
140. Rahman S. M. P., Ahmad I., Hag M. N. — J. Inorg. and Nucl. Chem., **33**, 4351(1971).  
141. Forsberg J. N., Moeller T. — Inorgan. Chem., **8**, 883(1969).  
142. Forsberg J. N., Watten C. — Inorgan. Chem., **10**, 1379(1971).  
143. Forsberg J. N., Kubicek T. M., Moeller T. — Inorgan. Chem., **10**, 2656(1971).  
144. McDonald J., Moeller E. — J. Inorg. and Nucl. Chem., **39**, 2287(1977).  
145. Алиев Р. Я. и др. — Изв. вузов. Химия, и хим. технол., **16**, 181(1973).  
146. Алиев Р. Я., Мусаев Д. Б. — Докл. АН АзССР, **31**, 327(1975).  
147. Алиев Р. Я., Мусаев Д. Б. — Докл. АН АзССР, **31**, 1, 29(1975).  
148. Алиев Р. Я., Гусейнов М. Н., Мусаев Д. Б. — Учен. зап. Азерб. ун-та. Химия, **1**, 36(1977).  
149. Foster R. I., Boudier R. L., Henricker D. C. — J. Inorg. and Nucl. Chem., **34**, 3795(1972).  
150. Rahman S. M. F., Ahmad J., Mazharul H. M. — J. Inorg. and Nucl. Chem., **34**, 1460(1972).  
151. Голуб А. М., Копя М. В., Цинцадзе Г. В. — ЖОХ, **41**, 15(1971).  
152. Кейко В. В., Воронов В. К. — Изв. Сиб. отд. АН СССР. Химия, **14(6)**, 125(1976).

153. Anagnostopoulos A. — J. Inorg. and Nucl. Chem., **35**, 3611(1973).  
154. Czakis-Sylikowska D. M., Radwanska-Doczekalska J. — Roczn. chem., **50**, 2181(1976).  
155. Spacu P., Antonescu E. — Rev. roumaine chim., **14**, 201(1969).  
156. Hart F. A., Newbery J. E. — J. Inorg. and Nucl. Chem., **31**, 1725(1969).  
157. Еремин Ю. Г., Бондаренко Г. И. — ЖНХ, **21**, 387(1976).  
158. Giesbrecht E., Olivera A. — Proc. 18th Intern. Confer. Coordinat. Chem., Sao Paulo, 1977, p. 187.  
159. Spacu P., Antonescu E. — Rev. roumaine chim., **15**, 731(1970).  
160. Bansal B. M., Damien D., Kochly G. — Inorgan. Nucl. Chem. Letters, **5**, 509(1969).  
161. Brezina F. — Monatsh. chem., **100**, 1684(1969).  
162. Kutek F. — Collect. Czech. Chem. Commun., **36**, 3853(1971).  
163. Кононенко Л. И., Виткин Р. А., Дробязко В. Н. — ЖНХ, **17**, 1248(1972).  
164. Лобанов Н. И. — ЖНХ, **17**, 2844(1972).  
165. Spacu P., Phestinari S. — Rev. roumaine chim., **17**, 697(1972).  
166. Еремин Ю. Г., Бондаренко Г. И. — ЖНХ, **18**, 1715(1973).  
167. Brezina F. — Zeit. Chem., **13**, 383(1973).  
168. Gurrieri S. e. a. — J. Inorg. and Nucl. Chem., **36**, 259(1976).  
169. Николенко Л. Н. и др. — Коорд. химия, **3**, 273(1977).  
170. Николенко Л. Н. и др. — Коорд. химия, **3**, 720(1976).  
171. Марков Г. С., Никольский Б. П., Посвольский М. В. — ЖНХ, **21**, 950(1976).  
172. Марков Г. С., Никольский Б. П., Посвольский М. В. — ЖНХ, **21**, 1498(1978).  
173. Олобыстин О. Ю., Гарновский А. Д., Эрдынеев Н. С. — Изв. Северо-Кавказского научного центра высшей школы. Естественные науки, **2**, 3(1973).  
174. Hünig S. — Angew. Chem., **76**, 400(1964).  
175. Kawashita K. M., Sevia O. A., Osorio V. K. L. — J. Inorg. and Nucl. Chem., **37**, 1998(1975).  
176. Koppikar D. K., Soundararajan S. — J. Inorg. and Nucl. Chem., **38**, 174(1976).  
177. Behrendt J. R., Madan S. K. — J. Inorg. and Nucl. Chem., **39**, 1827(1976).  
178. Behrendt J. R., Madan S. K. — J. Inorg. and Nucl. Chem., **39**, 449(1977).  
179. Yuse A., Tada S. — J. Chem. Soc. Japan, Chem. and Industry Chem., **1**, 6Q(1973).  
180. Osorio V. K. L., Felissimo A. M. P. — Inorg. chim. Acta, **19**, 245(1976).  
181. Linner L. B., Vicentini G. — Inorg. Nucl. Chem. Letters, **7**, 967(1971).  
182. Vicentini G., Garla L. C. — J. Inorg. and Nucl. Chem., **35**, 3973(1973).  
183. Zinner L. B., Vicentini G. — An. Acad. Brasil. cienc., **45**, 223(1973).  
184. Vicentini G., Zinner K. B., Rothshild L. — An. Acad. Brasil. cienc., **45**, 353(1975).  
185. Zinner L. B., Vicentini G. — J. Inorg. and Nucl. Chem., **39**, 2288(1977).  
186. Pezzier N., Vicetini G. — Ann. Assoc. Brasil. quim., **28**, 155(1972).  
187. Vicentini G., Umeda K., Gvolito J. — An. Acad. Brasil. cienc., **49**, 143(1977).

- 188 Paetzold R., Rochmann G. — Z. anorg. allgem. chem., **385**, 256(1971).
189. Vicentini G., Zinner L. B., Gasvscho L. R. F. — An. Acad. Brasil. cienc., **47**, 87(1975).
190. Felicissimo A. M. P., Vicentini G., Zinner L. B. — J. Inorg. and Nucl. Chem., **39**, 1835(1977).
191. Vicentini G., Perrier M. — J. Inorg. and Nucl. Chem., **36**, 77(1974).
192. Serra O. A. e. a. — Inorgan. Chim. Acta, **17**, 135(1976).
193. Vicentini G., Carlo L. C. — J. Inorg. and Nucl. Chem., **35**, 3973(1973).
194. Vicentini G., Zinner L. B., Carvatho L. R. — J. Inorg. and Nucl. Chem., **37**, 2021(1975).
195. Najjar R., Vicentini G. — Inorgan. Nucl. Chem. Letters, **9**, 577(1973).
196. Zinner L. B., Vicentini G. — J. Inorg. and Nucl. Chem., **39**, 2288(1977).
197. Alves O. L., Gushikem V., Airoidi C. — J. Inorg. and Nucl. Chem., **36**, 1079(1974).
198. Vicentini G. e. a. — J. Inorg. and Nucl. Chem., **36**, 771(1974).
199. Airoidi C., Gushikem V. — J. Inorg. and Nucl. Chem., **34**, 3921(1972).
200. Vicentini G., Airoidi C. — J. Inorg. and Nucl. Chem., **33**, 1733(1971).
201. Vicentini G., Perrier M. — Inorgan. Nucl. Chem. Letters, **5**, 957(1969).
202. Koppikar D. K. — Indian J. Chem., **A15**, 835(1977).
203. Perrier M., Vicentini G. — J. Inorg. and Nucl. Chem., **36**, 1187(1974).
204. Vicentini G., de Carvalho L. — J. Inorg. and Nucl. Chem., **39**, 540(1977).
205. Сахарова Ю. Г. и др. — ЖНХ, **18**, 656(1973).
206. Гнатко Г. Ф., Сахарова Н. Н. Исследование в области неорганической и аналитической химии. Саратов, 1975, с. 34.
207. Сахарова Н. Н. и др. — ЖНХ, **22**, 100(1977).
208. Сахарова Ю. Г., Сахарова Н. Н., Богодухова Г. И. — ЖОХ, **48**, 716(1978).
209. Vicentini G., Gsyama R. — J. Inorg. and Nucl. Chem., **37**, 210.
210. Сахарова Ю. Г., Богодухова Г. И., Евтушенко И. Я. — ЖНХ, **23**, 2953(1978).
211. Махчовили Р. И. и др. — Коорд. химия, **4**, 200(1978).
212. Харитонов Ю. Я. и др. — ЖНХ, **23**, 2995(1978).
213. Еремин Ю. Г., Мартынова Т. И., Андреева Т. А. — ЖНХ, **19**, 2889(1974).
214. Еремин Ю. Г., Мартынова Т. И. — ЖНХ, **15**, 350(1970).
215. Еремин Ю. Г., Бондаренко Г. И. — ЖНХ, **19**, 2272(1974).
216. Еремин Ю. Г., Мартынова Т. И. — Тр. Калининградского политехн. ин-та, **13**, 104(1972).
217. Еремин Ю. Г. и др. — ЖНХ, **19**, 1692(1974).
218. Vicentini G., Zinner L. B. — An. Acad. Brasil. cienc., **48**, 235(1976).
219. Vicentini G., De Oliviera W. — J. Inorg. and Nucl. Chem., **37**, 2018(1975).
220. Sivapullaiah P. V., Soundararajan S. — Currend. Sci. (India), **45**, 711(1976).
221. Ramakrishnan L., — Canad. J. Chem., **54**, 3169(1976).

222. Ramakrishnan L., Soundararajan S. — Monatsch. Chem., **107**, 1095(1976).
223. Kutek F., Dusek B. — Collect. Czech. Commun., **37**, 1967(1972).
224. Sivapullaiah P. N., Soundararajan S. — Rev. roum. Chim., **22**, 1493(1977).
225. Sivapullaiah P. N., Puvvadi V., Soundararajan S. — Monatsch. Chem., **107**, 871(1976).
226. Ramakrishnan L., Soundararajan S. — Monatsch. Chem., **108**, 225(1977).
227. Koppikar D. K., Soundararajan S. — Inorg. Nucl. Chem. Letters, **12**, 459(1976).
228. Ramakrishnan L., Soundararajan S. — Proc. Indian Acad. Sci., **A86**, 59(1977).
229. Zinner L. B., Felicissimo A. M. P. — An. Acad. Brasil. cienc., **49**, 221(1977).
230. Vicentini G., Goivani W. F. — J. Inorg. and Nucl. Chem., **40**, 1448(1978).
231. Kingston Y. V., Krankovits E. M., Magel R. I. — J. Inorg. and Nucl. Chem., **31**, 3181(1969).
232. Ramakrishnan L., Soundararajan S. — Rev. roum. Chim., **22**, 395(1977).
233. Николенко Л. Н. и др. — Коорд. химия, **1**, 849(1975).
234. De Andrade A. C. M., de Brito A. M., de Sa G. H. — Inorg. Chim. Acta, **19**, L19—L20(1976).
235. Pastorek R. — Collect. Chem. Commun., **41**, 3256(1976).
236. Pastorek R. — Collect. Chem. Commun., **39**, 2162(1976).
237. Pastorek R. — Monatsch. chem., **108**, 1379(1977).
238. Pastorek R. — Monatsch. chem., **108**, 743(1977).
239. Chassapis C., Pneumatikokis G. — Inorg. Chim. Acta, **27**, 67(1978).
240. Krishnanuezthy S. S., Soundararajan S. — J. Less—Common Metals, **13**, 1619(1967).
241. Тищенко М. А. и др. — ЖНХ, **11**, 363(1966).
242. Зайцев Б. Е. и др. — Теор. и эксперим. химия, **7**, 266(1971).
243. Калмыкова И. С., Мезенцева В. Ф., Кристалев П. В. — ЖНХ, **20**, 901(1975).
244. Калмыкова И. С., и др. — ЖНХ, **21**, 1743(1976).
245. Герасименко Г. И., Тищенко М. А., Полуэктов Н. С. — ДАН, **239**, 98(1978).
246. Ангелов Б., Монолов К. — Науч. тр. Пловдив. ун-та, **13(3)**, 87(1977).
247. Plvostinagu S., Spacu P. — Rev. roum. Chim., **18**, 2051(1973).
248. Donoghue Y. T., Fernandez E. — Bull. Chem. Soc. Japan, **43**, 271(1970).
249. Vicentini G., Prado J. C., Majjar R. — Proc. 18th Int. Conf. Coord. Chem. Sao Paulo, 1977, p. 25.
250. Serra O. A., Yibran M. L., Galindo A. M. B. — Inorg. and Nucl. Chem. Letters, **88**, 673(1972).
251. Синьявская Э. И., Шека З. А. — ЖНХ, **17**, 646(1972).
252. Karayannis N. N. e. a. — J. Less—Common Metals, **20**, 29(1970).
253. Gisbrecht E., Barbieri M. E. — An. Acad. Brasil. cienc., **41**, 55(1969).
254. McRae I. R., Karraker D. C. — J. Inorg. and Nucl. Chem., **33**, 479(1971).
255. Rao V. K., Shahani C. J., Rao C. L. — Radiochim. Acta (BDR), **14**, 31(1970).

256. Храмов В. П., Иванов А. Б. — В кн.: Химические свойства редкоземельных элементов. М., 1973, с. 15.
257. Khan M. M., Tagui R. P. — J. Inorg. and Nucl. Chem., 36, 607 (1974).
258. Дзюбенко Н. Г., Мартыненко Л. И., Спицын В. И. — ЖНХ, 21, 2276(1976).
259. Farris G. E., Long G. G. — J. Inorg. and Nucl. Chem., 32, 1593 (1970).
260. Sandhu S. S., Aulakh G. S. — J. Inorg. and Nucl. Chem., 37, 581(1975).
261. Donoghue Y. T. — Bull. Chem. Soc. Japan, 43, 932(1970).
262. Giesbrecht E. Proc. 18th Int. Conf. Coord. Chem. Sao Paulo, 1977, p. 7.
263. Давиденко Н. К. и др. — ЖНХ, 17, 2369(1972).
264. Игнатов М. Е. Дисс. на соиск. учен. степени канд. хим. наук. М., 1979.
265. Vicentini G., Dunstan P. O. — J. Inorg. and Nucl. Chem., 33, 1749(1971).
266. Vicentini G., Prado I. C. — J. Inorg. and Nucl. Chem., 34, 1309(1972).
267. Gilsbrecht E., Zinner L. B. — Inorg. and Nucl. Chem., Let., 5, 575 (1969).
268. Sylvanovich Y. A. N., Madan S. — J. Inorg. and Nucl. Chem., 34, 1675(1972).
269. Serra O. A., Berwertht E. C. Proc. 18th Int. Conf. Coord. Chem. Sao Paulo, 1977, p. 73.
270. Цинцадзе Г. В. и др. — УХЖ, 43, 907(1977).
271. Скопенко В. В., Зуб Ю. Л. — УХЖ, 44, 1235(1978).
272. Коновалова Н. А., Михеев Н. Б. XIII Всесоюз. совещание по химии комплексных соединений. Тезисы докладов. М., 1978, с. 201.
273. Sylvanovich Y. A. N., Madan S. — J. Inorg. Nucl. Chem., 34, 2569(1972).
274. Karkaker D. G. — J. Inorg. and Nucl. Chem., 31, 2833(1969).
275. Сахарова Н. Н., Сахарова Ю. Г. — ЖНХ, 15, 1795(1970).
276. Сахарова Н. Н., Сахарова Ю. Г., Борисова Г. М. — ЖНХ, 18, 1212(1973).
277. Сахарова Н. Н. и др. — ЖНХ, 18, 2745(1973).
278. Сахарова Н. Н., Борисова Г. М. — ЖНХ, 19, 2679(1974).
279. Сахарова Ю. Г. и др. — ЖНХ, 21, 1727(1976).
280. Кириллов А. И., Туркина А. Л., Власов Н. А. — Изв. Высш. учеб. заведений. Химия и хим. технол., 18, 381(1975).
281. Сахарова Ю. Г., Петров В. Н., Логинов В. И. — ЖНХ, 23, 632(1978).
282. Manhas B. S., Bhatia V. K. — J. Inorg. Nucl. Chem., 37, 1799(1975).
283. Dari K. A., Kingston J. — Inorg. Nucl. Chem. Letters, 10, 1087(1974).
284. Pinkerton A. A., Mesery V., Riecler Ch. — J. Chem. Soc. Dalton Trans., 85, (1978).
285. Bradley D. C., Ghotra Y. S., Hart F. A. — J. Chem. Soc., Chem. Commun., 6, 349(1972).
286. Bradley D. C., Ghotra Y. S., Hart F. A. — J. Chem., Soc. Dalton Trans., 10, 1021(1973).
287. Воронов В. К. и др. — ДАН, 236, 147(1978).
288. Муравьева И. А., Мартыненко Л. И. — ЖНХ, 22, 255(1977).
289. Ngsee M., Latz H. W., Hendrickson D. C. — J. Inorg. and Nucl. Chem., 39, 71(1977).

290. Mittcell J. M., Banks Ch. — Anal. Chim. Acta, 57, 415(1971).
291. Нуртаева А. К., Ефимов И. П. — XIII Всесоюзное совещание по химии комплексных соединений. Тезисы докладов. М., 1978, с. 295.
292. Мартыненко Л. И. и др. — В кн.: Строение, свойства и применение β-дикетонатов металлов. М., 1978, с. 5.
293. Сэтчелл Д. Р. Н., Сэтчелл Р. С. — Успехи химии, 42, 1009(1973).
294. Гарновский А. Д. и др. — Коорд. химия, 2, 614(1976).
295. Батыр Д. Г. и др. — Коорд. химия, 4, 1835(1978).
296. Березин Б. Д. Координационные соединения порфиринов и фталоцианина. 1978, с. 200.
297. Huber H., Seelig Y. — Helv. Chim. Acta, 55, 135(1972).
298. Dakternieks D. R. — J. Inorg. and Nucl. Chem., 38, 141(1976).
299. Воронов В. К. — Изв. АН СССР. Химия, 200(1977).
300. Suranji T. M., Sanic V. D. — РЖ химия, 8 В 98(1973).
301. Veseli F. — Coll. Czech. Chem. Commun., 36, 12, 4080(1971).
302. Karkaker D. G. — J. Inorg. and Nucl. Chem., 31, 2815(1969).
303. Mach J. — Monats Chem., 100, 1839(1969).
304. Degischer V., Choppin G.; R. — J. Inorg. Nucl. Chem., 34, 2823(1978).
305. Захарова Т. В., Лапцкая А. В., Пиркес С. Б. — ЖНХ, 19, 362(1974).
306. Давиташвили Е. Г., Модебадзе М. Е., Шелия Н. Г. — Сообщ. АН ГрузССР, 67(1), 77(1972).
307. Давиташвили Е. Г., Шелия Н. Г. — Сообщ. АН ГрузССР, 75, 97(1974).
308. Шестакова Т. В. и др. — ДАН, 204, 893(1972).
309. Brezina F. — Acta Univ. palack. Domus. Fac. natur., 30, 337(1969).
310. Mohaty N. K. — J. Ind. Chem. Soc., 54, 867(1977).
311. Tripathy K. K., Patnaik R. K. — Acta chim. Acad. Sci. hung., 79(1973).
312. Nirada K. M., Patnaik R. K. — J. Indian. Chem. Soc., 53, 337(1976).
313. Carnes J. C., Bristow P. A. — J. Lees—Common Metals, 22, 463(1970).
314. Скорик А. А., Мамыко А. А., Серебренников В. В. — РЖ Химия, 4 В 54(1970).
315. Guillaumont R., Bourderie L. — Bull. Soc. Chim. France, 8, 2806(1971).
316. Токмаджян М. А., Добрынина Н. А., Мартыненко Л. И. — ЖНХ, 19, 2885(1974).
317. Токмаджян М. А. и др. — Изв. АН СССР. Химия, 460(1975).
318. Ганопольский В. И., Кривоножкова Л. Г., Ермоленко И. Н. — ДАН БССР, 15, 330(1971).
319. Pastorek R. — Monatsch. Chem., 100, 2039(1969).
320. Phatak Y. M., Yeer R. K., Rao I. S. — Proc. Chem. Symp. Chandigarh, 1969, vol. 1, p. 218.
321. Ramamorthy S., Manning P. J. — J. Inorg. and Nucl. Chem., 34, 1977(1972).
322. Dadgar A., Choppin G. R. — J. Inorg. and Nucl. Chem., 34, 1297(1972).
323. Falicassimo A. M. P., Giesbrecht E. — An. Acad. Brasil. Cienc., 48, 437(1976).
324. Гостищев В. В., Вальцев В. К., Фокина И. А. — ЖНХ, 23, 3138(1978).
325. Мищенко В. Т., Ломакина Е. Г. — ЖНХ, 19, 2106(1976).

326. Dashpande T. M., Jahagirdar D. V., Rao V. R. — J. Inorg. and Nucl. Chem., **37**, 1761(1975).
327. Deshpande T. M., Jahagirdar D. V. — РЖ Химия 11 В 62(1972).
328. Dutt N. K., Majumadar D. — J. Inorg. Nucl. Chem., **34**, 657(1972).
329. Ali S., Frazal M., Rao V. — J. Inorg. Nucl. Chem., **37**, 1071(1975).
330. Sinha S. P., Yorgensen C. K. — Pappalardo R. — Z. Naturforsch. **19 a** (4), 434(1964).
331. Syed F., Mehdi A. — Curr. Sci. (India), **46**, 812(1977).
332. Dhivda S. S., Sharma R. S., Bhargawa D. N. — J. Ind. Chem. Soc. **53**(1976).
333. Sighvi B. R., Menta R. K. — Curr. Sci. (India), **45**, 712(1976).
334. Пупликова О. Н., Неокладнова Л. Н., Усова О. П. — ЖНХ, **48**, 186(1978).
335. Панюшкин В. Т., Буков Н. Н., Афанасьев Ю. А. — Коорд. химия, **2**, 1550(1976).
336. Никольский В. М., Горелов И. Н. — ЖНХ, **21**, 1628(1976).
337. Purushotham D. Rao V. R. — Curr. Sci. (India), **39**, 486(1970).
338. Сургутский В. П. и др. — Тр. Томск. ун-та, **204**, 282(1971).
339. Spacu P., Ivan E. — Rev. roum. chim., **18**, 589(1973).
340. Ivan E., Spacu P. — Rev. roum. chim., **20**, 337(1975).
341. Deshpande V. D., Dara P. S. — Indian J. chem., **A15**, 839(1977).
342. Thompson L. C. — Inorgan. Chem., **3**, 1319(1963).
343. Anagnostopoulos S. — J. Inorg. and Nucl. Chem., **34**, 1851(1972).
344. Keck N. B., Norning N. J., Bos W. G. — J. Inorg. and Nucl. Chem., **36**, 1521(1974).
345. Seminara A., Musumeci A. — J. Inorg. and Nucl. Chem., **39**, 599(1977).
346. Gupta K. C. Verma — Monatsch. chem., **109**, 203(1978).
347. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. М., 1970.
348. Умланд Ф. и др. Комплексные соединения в аналитической химии. М., 1975, с. 209.
349. Дятлова Н. М., Темкина В. Я., Колпакова Н. Д. Комплексоны. М., 1970.
350. Костромина Н. А. Комплексоны редкоземельных элементов. М., 1980.
351. Кусакина Н. П., Якимец Е. М. — ЖНХ, **10**, 1010(1965).
352. Храмов В. Р., Алиев Г. А. — ЖНХ, **17**, 1845(1972).
353. Храмов В. П. и др. — Изв. вузов. Химия и хим. технол., **16**, 354(1974).
354. Храмов В. П., Алиева Г. А., Дворникова Л. М. — ЖНХ, **16**, 651(1973).
355. Храмов В. П. и др. — Изв. вузов. Химия и хим. технол., **17**, 168(1974).
356. Вахромова Г. П., Печурова Н. И., Спицын В. И., Изв. АН СССР. Химия, 1448(1976).
357. Мартыненко Л. И., Куприянова Г. Н., Спицын В. И. Изв. АН СССР. Химия, 1476(1974).
358. Беттер Т. В. и др. — Коорд. химия, **2**, 530(1976).
359. Полуэктов Н. С., Тищенко М. А., Герасименко Г. И. — ДАН, **213**, 1334(1973).
360. Бадалова Р. И. и др. — ЖНХ, 2929(1971).
361. Colauge E. — РЖ Химия, 13 В 96 Д (1973).
362. Двогачова Е., Rikulikova Z., Majer J. — Chem. zvesti, **29**, 44(1975).

363. Crease A. E., Legzdins P. — J. Chem. Soc. Dalt. Trans., 1501(1973).
364. Rana H. S., Tandon J. P. — Indian J. chem., **A14**, 914(1976).
365. Rana H. S., Tandon J. P. — Indian J. chem., **A14**, 428(1976).
366. Rana H. S., Tandon J. P. — Monatsch. chem., **106**, 1381(1975).
367. Khan M. M., Reddy P. R. — J. Inorg. and Nucl. Chem., **36**, 967(1972).
368. Hafer M. B., Hufer N. — Rev. chim. Miner., **10**, 757(1973).
369. Rana H. S., Tandon J. P. — J. Indian Chem. Soc., **53**, 128(1976).
370. Brucher E., Kiraly R., Varadi E. — Mady kem. folyoirat., **82**, (1976).
371. Шелик Е. И., Мищенко В. Т., Полуэктов Н. С. — ДАН **217**, 593(1974).
372. Богданович Н. Г. и др. — ДАН, **188**, 97(1969).
373. Малинина Е. А. и др. — Изв. АН СССР. Химия, 2075(1969).
374. Мартыненко Л. И. и др. — ЖНХ, **15**, 1799(1970).
375. Терновая Т. В., Костромина Н. А. — ЖНХ, **19**, 2642(1974).
376. Мищенко В. Т., Александрова Н. Н., Полуэктов Н. С. — ЖНХ, **22**, 92(1977).
377. Горелов И. П., Бабич В. А. — ЖНХ, **18**, 870(1973).
378. Самсонов А. П., Бабич В. А. — РЖ, Химия, 20 В 68 (1972).
379. Горелков И. П., Бабич В. А. — ЖНХ, **17**, 641(1972).
380. Крумилина В. Т., Астахов К. В., Барков С. А. — ЖНХ, **44**, 422(1970).
381. Малинина Е. А. и др. — Изв. АН СССР, 2186(1970).
382. Приходько А. Я. и др. — Вестник МГУ. Химия, **12**, 724(1976).
383. Gayhart R. B., Moeller T. — J. Inorg. and Nucl. Chem., **38**, 2319(1976).
384. Hafer M. B., Atwa A. M. — Ann. chim., **2**, 61(1977).
385. Мартыненко Л. И. и др. — ЖНХ, **16**, 1264(1971).
386. Присятина И. Г., Терешина Г. С. — ЖНХ, **20**, 66(1975).
387. Непостаева Г. В., Громова М. Н., Тимакова Л. М. — Коорд. химия, **2**, 524(1976).
388. Yoshi K. C., Pathaka V. N. — Coord. Chem. Rev., **22**, 37(1977).
389. Schuring V. — Tetrahedron Letters, **32**, 3297(1972).
390. Schuring V. — Inorgan. Chem., **11**, 736(1972).
391. Mendelsohn M., Arnett E. M., Freiser H. — J. Phys. Chem., **64**, 666(1964).
392. Pinnavaia T. J., Fay R. C. — Inorgan. Synt., **12**, 77(1970).
393. Jor A. Y., Goissede t P. — Compt. rend., **50**, 157(1913).
394. Воронец Л. С., Ефимов И. П., Пешкова В. М. — ЖНХ, **15**, 886(1970).
395. Фридман Я. Д. и др. — ЖНХ, **17**, 1268(1972).
396. Mittchell J. W., Banks C. V. — Anal. chim. Acta, **57**, 515(1971).
397. Dutt N. K., Sur S. — J. Inorg. and Nucl. Chem., **33**, 115(1971).
398. Uhlemann E., Dietzer F. — Z. anorg. allgem. chem., **386**, 329(1971).
399. Liss J. B., Bos W. G. — J. Inorg. and Nucl. Chem., **39**, 443(1977).
400. Higgins C. E. — J. Inorg. and Nucl. Chem., **35**, 1941(1973).
401. Nag K., Chandhury H. — Inorg. Nucl. Chem. Letters., **12**, 307(1976).
402. Nag K., Chandhury H. — Inorgan. Chem., **15**, 229(1976).
403. Deshpande V. H., Ramachandra V. — Curr. Sci. (India), **40**, 432(1971).
404. Rao S. P., Reddy T. A. S., Trivedi D. C. — Indian J. Chem., **13**, 1088(1975).
405. Koul M. L., Kachroo P. L. — J. Chem. Soc., **22**, 257(1975).
406. Deshpande V. H. — J. Inorg. and Nucl. Chem., **37**, 1761(1975).
407. Dutt N. K., Sarma U. M. — J. Inorg. and Nucl. Chem., **37**, 1801(1975).

408. Пиркес С. Б., Шестакова М. Г., Егорова Т. Р. — ЖНХ, 16, 3373(1971).  
409. Holm R. H., O'Connor R. I. — Progress Inorg. Chem., 14, 241(1971).  
410. Троилина Е. П. и др. — ДАН, 201, 1145(1971).  
411. Yamada S., Yamagouchi K., Kuma H. — Bull. chem. Soc. Japan, 44, 1448(1971).  
412. Agarwall S. K., Tandon J. P. — J. Inorg. and Nucl. Chem., 37, 949(1975).  
413. Agarwall S. K., Tandon J. P. — Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 85, 71(1975).  
414. Agarwall S. K., Tandon J. P. — Monatsch. chem., 106, 261; 107, 771(1976).  
415. De Sa Gilberto F., Giesbrecht E., Thompson L. C. — J. Inorg. and Nucl. Chem., 37, 109(1975).  
416. De Sa Gilberto F., Giesbrecht E., Thompson — An. Acad. Brasil. cienc., 47, 77(1975).  
417. Ozha D. D., Singhar R. R., Mehta K. K. — Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 88, 363(1976).  
418. Agarwall S. K., Tandon J. P. — Bull. Acad. Poll. sci., ser. sci. chim., 23, 19(1975).  
419. Chung Fiao-Hsu, Hnang Mei Hsia — J. Chin. chem. Soc., 18, 109(1971).  
420. Шевченко Т. М., Павленко Э. С., Серебрянников В. В. — Тр. Томск. ун-та, 249, 124(1973).  
421. Шевченко Т. М., Павленко Э. С., Серебрянников В. В. — Тр. Томск. ун-та, 249, 170(1973).  
422. Шевченко Т. М., Павленко Э. С., Серебрянников В. В. — РЖ, Химия, 18 В 58(1973).  
423. Rana H. S., Tandon J. P. — J. Ind. Chem. Soc., 53, 128(1976).  
424. Thompson L. C. — Inorgan. Chem., 3, 1319(1964).  
425. Condorelli B., Seminara A. — Bell. Sedute Acad. Gioenia Sci. natur., Catania, 8, 799(1966).  
426. Чупахина Р. А., Князев Г. И., Серебрянников В. В. — Тр. Томск. ун-та, 204, 131(1976).  
427. Чупахина Р. А. и др. — Тр. Томск. ун-та, 204, 340(1971).  
428. Dutt M. K., Nag K. — J. Inorg. and Nucl. Chem., 31, 1867(1969).  
429. Seminara A. — Boll. Sedute Acad. Gioenia Sci. Natur., Catania, 10, 133(1969).  
430. Galgali V. N., Rao V. R., Khanolkar D. D. — Ind. J. Chem., 7, 825(1969).  
431. Seminara A. — Bell. Sedute Acad. gioenia sci. natur. Catania, 10, 123(1969).  
432. Deshpande V. D., Dara S. S. — J. Ind. Chem. Soc., 54, 839(1977).  
433. Ангелов В., Монолов Л. — РЖ Химия 17 В 73(1978).  
434. Pastorek R. — Monatsch. chem., 104, 901(1973).  
435. Kai F., Sadakane Ya. — J. Inorg. and Nucl. Chem., 36, 1404(1974).  
436. Varrier K. G. K., Mohan P. N. D., Yoseph P. T. — Ind. J. Chem., A14, 815(1976).  
437. Плюшев В. Е., Шкловер Л. П. — ЖНХ, 9, 335(1964).  
438. Шкловер Л. П., Плюшев В. Е., — ЖНХ 9, 340(1964).  
439. Гуревич М. Г., Соловьев К. Н. — ДАН БССР, 5, 291(1961).  
440. Кири И. С., Москалев П. Н., Макашев Ю. А. — ЖНХ, 10, 1951(1965).  
441. Кири И. С., Москалев Г. Н., Макашев Ю. А. — ЖНХ, 12, 707(1967).

442. Москалев П. Н., Кири И. С. — ЖНХ, 15, 13(1970).  
443. Москалев П. Н., Алимова Н. И. — ЖНХ, 20, 2664(1975).  
444. Москалев П. Н., Шапки Г. Н. — Радиохимия, 3, 356(1977).  
445. Москалев П. Н., Шапки Г. Н., Доровский А. Н. — ЖНХ, 24, 340(1979).  
446. Misumi S., Kasuga K. — J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem Soc., 92, 335(1971).  
447. Maskey A. G., Voas J. F., Troup J. J. — Austral. J. Chem., 27, 955(1974).  
448. Трофименко С. — Успехи химии, 41, 1660(1972).  
449. Hennig H. — Ztschr. Chem., 11, 81(1971).  
450. Беднягина Н. П. и др. — Успехи химии, 44, 1052(1975).  
451. Lakshmi A. U. — J. Inorg. and Nucl. Chem., 34, 2255(1972).  
452. Saxena R. S., Sheelwant S. S. — J. Inorg. and Nucl. Chem., 35, 3963(1973).  
453. Malik A. D., Rahmani F. R. — Inorg. and Nucl. Chem., 37, 1552(1975).  
454. Плещ В. М. — ДАН, 20, 27(1938).  
455. Cilman H., Jones R. G. — J. Ogran. Chem., 10, 505(1945).  
456. Hart F. A., Massey A. G., Saran M. S. — Chem. Commun., 1614(1968).  
457. Tsutsui M., Ely N. — J. Amer. Chem. Soc., 96, 4042(1974).  
458. Ely N. M., Tsutsui M. — Inorgan. Chem., 14, 2680(1975).  
459. Tsutsui M., Ely N. M. — J. Amer. Chem. Soc., 97, 3551(1975).  
460. Tsutsui M. — Accounts Chem. Resear., 9, 217(1976).  
461. Marianelli R. S., Durney M. T. — J. Organomet. Chem., 32, C 41-43(1971).  
462. Evans D. V., Fazakerley G. V., Phillips R. F. — J. Chem. Commun., 244(1970).  
463. Evans D. V., Fazakerley G. V., Phillips R. F. — J. Chem. Soc., A, 1931(1971).  
464. Hayes R. G., Thomas J. T. — Organomet. Chem. Rev., 7, 1(1971).  
465. Gisling N. I., Tsutsui M. — Advances Organomet. Chem., 9, 361(1970).  
466. Marks T. J. — J. Organomet. Chem., 138, 157(1977).  
467. Maginn R. F., Manastyrskiy S., Dubek M. — J. Amer. Chem. Soc., 85, 672(1963).  
468. Manastyrskiy S., Maginn R. F., Dubek M. — Inorgan. Chem., 2, 904(1963).  
469. Comez-Beltran F., Oro L. A., Ibanaz F. — J. Inorg. and Nucl. Chem., 37, 1541(1975).  
470. Laubercan P. G., Burns J. H. — Inorgan. Chem., 9, 1091(1970).  
471. Fischer E. O., Fischer H. — J. Organomet. Chem., 3, 181(1965).  
472. Fischer E. O., Fischer H. — Angew. Chem., 76, 52(1964).  
473. Calelerazzo F., Rappalardo R., Losi S. — J. Inorg. and Nucl. Chem., 28, 987(1966).  
474. Watt G., Gillow E. W. — J. Amer. Chem. Soc., 91, 775(1969).  
475. Kalsotra B. L., Mujtani R. K., Jain B. D. — РЖ Химия 18 В 69(1972).  
476. Kalsotra B. L., Multani R. K., Jain B. D. — J. Inorg. and Nucl. Chem., 34, 2265(1972).  
477. Kapur S. e. a. — J. Inorg. and Nucl. Chem., 35, 1689(1973).  
478. Kapur S., Kalsotra B. L., Multani B. K. — J. Inorg. and Nucl. Chem., 36, 932(1974).  
479. Bradley D. C., Chatterjee A. K., Warlow W. — J. Chem. Soc., 2260(1956).  
480. Tsutsui M., Gysling H. G. — J. Amer. Chem. Soc., 91, 3175(1969).

481. Kalsotra B. L. e. a. — J. Organomet. Chem., **28**, 87(1971).  
 482. Kalsotra B. L., Multani R. K., Jain B. D. — J. Organomet. Chem., **31**, 67(1971).  
 483. Naves R. G., Thomas G. L. — J. Amer. Chem. Soc., **91**, 6876(1969).  
 484. Mares F., Hodgson K. O., Streitwieser A. — J. Organomet. Chem., **24**, C68(1970).  
 485. Hodgson K. O., Mares F., Starks D. F. — J. Amer. Chem. Soc., **95**, 26(1973).  
 486. Mares F., Hodgson K. O., Streitwieser A. — J. Organomet. Chem., **28**, C24(1971).  
 487. Hodgson K. O., Raymond K. N. — Inorgan. Chem., **11**, 171(1972).  
 488. Осипов О. А., Минкин В. И., Гарновский А. Д. Справочник по дипольным моментам. М., 1971.  
 489. Осипов О. А., Гарновский А. Д., Минкин В. И. Дипольные моменты в химии комплексных соединений. Ростов н/Д, 1976, с. 103.  
 490. Тронов Б. В., Гурницкая Г. С., Тронов А. В. — ЖОХ, **32**, 2075(1969).

## Глава 10. КРИСТАЛЛОХИМИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Многие комплексы р.з.э. имеют различные типы кристаллических решеток, причем переход одного типа в другой наблюдается в различных местах ряда лантаноидов: на неодиме и гадолинии [1], иттербии и тербии [2] и т. д. По сравнению с комплексами d-элементов ионы р.з.э. с тем же лигандом образуют менее совершенный координационный полиэдр: весьма характерная для комплексов d-элементов октаэдрическая конфигурация в случае р.з.э., как правило, не может быть реализована (особенно с полидентатными лигандами), так как большой размер иона р.з.э. делает структуру внутренней координационной сферы весьма напряженной. Комплексы р.з.э. имеют мало симметричную координационную сферу с к. ч. 8—12 (у комплексов d-элементов 6 и 7) [3].

Некоторые координационные соединения р.з.э. рентгеноаморфны, например протонированные, средние и полиядерные формы, а также продукты обезвоживания многих комплексов р.з.э.

Гидроксиэтиламинодиацетаты р.з.э. иттриевой подгруппы [2] рентгеноаморфны, за исключением комплексов европия, которые подобно другим [4] соединениям цериевой подгруппы обладают кристаллической структурой. На формирование кристаллической структуры влияет время хранения образцов. Рентгенограммы, снятые через год после синтеза комплексов, показывают некоторую упорядоченность структуры, о чем свидетельствует уменьшение полуширины диффузионных максимумов в соединениях Er, Yb и появление ярко выраженного рефлекса в солях Tb, Ho, Dy, Tm, Lu.

Взаимное расположение интерференционных рефлексов в области малых углов на дифрактограммах позволяет предполагать невысокую симметрию кристаллогидратов бензоатов р.з.э.

Рентгенографический анализ тиокарбамидных комплексов р.з.э. [5]  $L_n(C_2H_3O_2)_3 \cdot Cs(NH_2) \cdot nH_2O$ , где  $L_n = La, Ce$  ( $n=2$ ); Pr, Nd, Eu—Yb ( $n=1$ ), Sm, Lu ( $n=0,5$ ) показал, что полученные комплексы делятся на два изоструктурных ряда: La—Pr и Nd—Eu, Y, каждый из которых имеет характерные дифракто-

граммы. Сравнение дифрактограмм тиокарбамидных комплексов р.з.э. и ацетатов соответствующих р.з.э. свидетельствует о значительной величине элементарной ячейки и указывает на низкую симметрию исследуемых веществ.

Низкосимметричные сингонии имеют также тиокарбамидные комплексы [2] р.з.э. иттриевой подгруппы состава  $\text{Ln}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2)_3 \times \text{CS}(\text{NH}_2)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , где Ln—Tb, Dy, Ho, Er, Y ( $n=3,5$ ), Tm, Yb ( $n=3$ ), Lu ( $n=1$ ), которые образуют две изоструктурные группы Tb—Tm, Y и Yb—Lu. Начиная с Yb меняется кристаллическая решетка комплексов, а кристаллическая структура соединения Y близка к соединениям ряда Tb—Tm.

Десятиводные бензоилсульфонаты р.з.э. [6] образуют три изоструктурные группы: к одной относятся комплексы от La до Nd, ко второй—соединения Sm и Eu, а к третьей—комплексы Gd—Lu, включая и бензоилсульфонат Y. Кристаллогидраты с большим содержанием воды образуют четыре изоструктурные группы: к первой относятся соли La, Ce, Pr, Nd, ко второй—Sm, Eu, Gd, Tb, к третьей—Dy, Ho, Tm, Y, к четвертой—Er, Yb, Lu. Сопоставление дифрактограмм различных кристаллогидратов бензоилсульфонатов одного и того же р.з.э. показывает, что они идентичны для иона-гидрата бензоилсульфонатов Lu, Ce, Pr, для иона и тригидрата бензоилсульфоната неодима. По-видимому, семь молекул (шесть в случае неодима) кристаллизационной воды не участвуют в образовании кристаллической структуры. Напротив, у бензоилсульфонатов р.з.э. от Sm до Lu, включая и бензоилсульфонат Y, дифрактограммы кристаллогидратов с различным содержанием воды резко различны, что говорит об участии кристаллизационной воды в образовании структуры. Изменения структурного типа в ряду р.з.э. происходит иногда многократно.

В твердых комплексах р.з.э. обычно существуют межмолекулярные водородные связи, уменьшающие гибкость хелатных циклов. Структура кристаллогидратов протонированных комплексов в ряду лантаноидов изменяется, тогда как структура средних комплексов остается постоянной, что связывают [3] с поляризующим действием внешнесферных циклов, способствующим возникновению межмолекулярных катионов.

Расчет кристаллографических параметров комплексонатов р.з.э. позволяет выделить изоструктурные группы по ряду La—Lu [7].

Рентгеноаморфность или поликристалличность, а также крайне низкая растворимость комплексов р.з.э. очень часто препятствуют получению монокристаллических образцов. Тем не менее к настоящему времени только в работах Порай-Кошица и

Асланова рассмотрены изоструктурные серии соединений, относящихся примерно к 100 структурным типам; изучены некоторые вопросы стереохимии комплексных соединений р.з.э.; статистические данные по к. ч. и координационным полиэдрам; показана зависимость последних от природы лантаноида или лигандов; сравнительная стереохимия р.з.э. и d-переходных металлов карбоксилатных комплексов, кристаллохимия β-дикетонатов и др.

Наиболее общие закономерности рассмотрены в [8]. Как указывают авторы, наибольшее число структурных данных имеется по карбоксилатам р.з.э. (более 50 публикаций до появления обзора [8]), вторая группа (около 30 структур)—β-дикетонаты р.з.э., большинство же структурных исследований посвящено различным солям р.з.э., которые по классификации Порай-Кошица и Асланова условно разделены на три группы: соединения р.з.э. с плоскими тригональными оксо-анионами (нитраты, карбонаты и бораты р.з.э.), соединения с тетраэдрическими оксо-анионами (сульфаты, фосфаты и ортосиликаты), и соединения с различными монодентатными лигандами (роданиды, галогениды и др.).

Возможные структуры полиэдра зависят от характера связи между ц. а. и лигандами. При преимущественно ионной связи между ц. а. и лигандами предпочтительны более высокие к. ч., допускаемые относительными размерами ц. и. и лигандов (в зависимости от размера лигандов у соединений р.з.э. реализуются к. ч. 8—12), а при данном к. ч. предпочтительным является полиэдр с треугольными гранями, так как он ближе всего аппроксимирует сферу. Из полиэдров с четырехугольными гранями более предпочтительны полиэдры с высокой симметрией. Для соединений с к. ч. 9 наиболее предпочтительным является полиэдр с симметрией  $D_{3h}$  (валентная оболочка ц. а.—гибридные  $sp^3d^2$ -орбитали). Из полиэдров с к. ч. 8 наиболее предпочтительным является додекаэдр с симметрией  $D_{2d}$  и квадратная антипризма (симметрия  $D_{4d}$ ). Среди соединений р.з.э. встречаются также девятикоординатные полиэдры с симметрией  $C_{4v}$ .

Практическое применение β-дикетонатов р.з.э. в различных областях химии и физики стимулировало структурные исследования; изученные соединения можно разделить на две группы—тетраakis-β-дикетонаты и трис-β-дикетонаты.

Как было отмечено в главе 9, из водных растворов триацетилацетонаты выделяются в виде гидратов  $\text{Ln}(\text{AA})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , где  $n=1-4$ . В сериях  $\text{Ln}(\text{AA})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  с  $n=2, 3, 4$  основу структуры составляют комплексы  $\text{Ln}(\text{AA})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$  с тремя хелатными (бидентатными) ацетилацетонатными группами и двумя молекула-

ми воды во внутренней сфере комплекса. В моногидратах потеря одной молекулы воды снижает к. ч. лантаноида до семи (координационный полиэдр—искаженная одношапочная тригональная призма).

Для описания формы восьмивершинников Липпард и Расс [9] предложили « $\omega$ —критерий», основанный на различии угла между двумя трапецеэдрами в додекаэдре и антипризме. Порай-Кошиц и Асланов [10] предложили комбинацию из « $\delta$ - и  $\phi$ -критериев», основанную на сопоставлении двугранных углов  $\delta$  на ребрах центрального неплоского четырехугольного сечения полиэдра и углов  $\phi$ , характеризующих степень «неплоскостности» диагональных трапецеэдров. Этот критерий позволяет лучше отразить внешнюю форму полиэдра и различать не только антипризму и додекаэдр, но и промежуточную форму—«двухшапочную тригональную призму».

Согласно  $\delta$ - и  $\phi$ -критериям, восьмивершинные комплексы в ди- и тригидратах трис-ацетилацетонатов р.з.э. имеют форму двухшапочных тригональных призм, а в тетрагидратах—форму додекаэдра.

Рассматривая стереохимический аспект строения трисацетилацетонатов, Порай-Кошиц и Асланов обратили внимание на интересную корреляцию между расстояниями  $Ln—O$  и  $Ln—H_2O$  и положением лантаноидов в ряду р.з.э.: расстояние  $Ln—O$  в ряду La, Nd, Eu уменьшается в соответствии с уменьшением размера лантаноида, а расстояние  $Ln—H_2O$  сначала снижается, а затем снова возрастает. В связи с этим сделан вывод о том, что связи с молекулами воды в восьмивершиннике европия относительно ослабляются; переход к гольмию приводит к резкому диспропорционированию роли двух молекул воды в комплексе: связь с одной из них укрепляется и становится равноценной связи  $Ln$  с атомами кислорода лигандов, а связь с другой резко ослабляется. Вероятной причиной этого считают дальнейшее уменьшение радиуса ц. а., что при сохранении расстояния  $O...O$  в жестких металлоциклах приводит к чрезмерной «тесноте» в окружении лантаноида.

В кристаллах, исследованных в [11], тетракисбензоилацетонатов р.з.э. форма полиэдр-тетрагональная антипризма; без учета фенильных и метильных заместителей комплексы имеют симметрию  $D_{2d}$ , но размещение заместителей таково, что сохраняется только одна из осей второго порядка. В кристаллах комплекса  $NEu(BA)_4 \cdot nNH_4Et_3$ , где  $n \cong 1$  [12] симметрия является точной, в кристаллах  $HP_1r[Eu(BA)_4]$ —лишь приблизительной, и нарушение симметрии происходит, в основном, за счет различной ориентации плоскостей фенильных колец. Искажения ко-

ординационных полиэдров европия в обоих соединениях сравнительно невелики; в основном они обусловлены оттягивающим действием лигандов: четырехугольные грани остаются плоскими, но из квадратных превращаются в прямоугольные.

Как видно из табл. 10.1 [13—34], общее среднее значение длины связи  $Eu—O$  в обоих соединениях почти одинаково: 2,386—2,392 Å, однако средние значения ( $Eu—O$ ) больше, чем ( $Eu—O$ )<sub>ph</sub>.

Кислый бензоилацетонат европия с диэтиламино изоструктурен аналогичному соединению гадолиния; в химическом отношении они различаются лишь составом включений в каналах, что определяется средой, в которой протекает кристаллизация. Из сопоставления структур  $NEu(BA)_xNH_4Et_3$  и  $NGd(BA)_4P_1r$  видно, что в обоих структурах ряды комплексов чередуются с каналами, причем ориентация комплексов относительно плоскости (100) почти одинакова. Различие в углах моноклинности приводит к разнице в способе наложения слоев. Предполагают, что природа (геометрические параметры) органических сольватирующих молекул (диэтиламина и пиридина) определяет форму каналов, создает определенный способ «штамповки» структуры на этих молекулах как на матрицах.

Тетракис- $\beta$ -дикетонаты р.з.э. могут существовать в двух формах: в виде кислот и солей. Параметры элементарной ячейки кристаллов  $\alpha$ -формы тетракис-бензоилацетонатов европия пиперидиния хорошо согласуются с результатами рентгеноструктурного анализа [11]. Эта форма должна быть названа солью—она содержит катион  $HP_1r^+$  и анион  $[Eu(BA)_4]^-$ . Второе соединение, описанное в [12] как кристаллосольват, является кислотой, что согласуется с рядом факторов, изложенных в литературе [3]. По-видимому, в  $\beta$ -дикетонатах с электронодонными заместителями координационным полиэдром, как правило, является тетрагональная антипризма, а в  $\beta$ -дикетонатах с электроноакцепторными группами—додекаэдр. Переход одного многогранника в другой происходит с большим трудом, что противоречит мнению [35], согласно которому растворитель играет решающую роль в выборе координационного многогранника тетракис- $\beta$ -дикетонатов р.з.э.

Некоторые выводы о зависимости симметрии ближайшего окружения ионов р.з.э. от электронного строения молекул лигандов сделаны в результате сопоставления структуры тетракис- $\beta$ -дикетонатов: в присутствии нефторированных лигандов характерным координационным многогранником лантаноида является тетрагональная антипризма, а в случае фторированных—

Межатомные расстояния Ln-лиганд в комплексах р.з.э.  
(межатомные расстояния приведены для соединения выделенного р.з.э.)

Состав комплексов	Ln <sup>3+</sup>	Среднее межатомное расстояние, Å				Сноска
		Ln—O <sub>лиганд</sub>	Ln—ONO <sub>3</sub>	Ln—OH <sub>2</sub> O	Ln—N <sub>лиганд</sub>	
Ln(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (DMSO) <sub>3</sub>	Nd, Er, Lu	2,26	2,59	—	—	[13—15]
Ln(OOCC <sub>5</sub> -H <sub>4</sub> N) <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O	Pr, Er	2,29 (мост.) 2,42 (циклич.)	—	2,33	—	[16—17]
Ln(NO <sub>3</sub> )(NCS) <sub>2</sub> ·2[N <sub>4</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> ]·8H <sub>2</sub> O	Nd, Er	2,65	—	—	2,40	[18]
Eu(terpy) <sub>3</sub> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	—	2,40	—	—	2,64	[19]
Ho(thd) <sub>3</sub> (4-pic) <sub>2</sub>	—	2,27	—	—	2,53	[20]
La(NO <sub>3</sub> )(2,2-dipy) <sub>2</sub>	—	—	2,61	—	2,66	[21]
HLn(BA) <sub>4</sub> Pip	La—Gd	2,36	—	—	—	—
HLn(BA) <sub>4</sub> NHEt <sub>2</sub>	La—Gd	2,38	—	—	—	[11]
HPip/Ln(BA) <sub>4</sub>	La—Lu	2,38	—	—	—	[11]
Ln <sub>2</sub> mal <sub>3</sub> ·8H <sub>2</sub> O	Nd, Eu	2,47	—	—	—	[22, 23]
Ln(HOCH <sub>2</sub> COO) <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O	La, Gd, Er	2,31	—	—	—	[24]
Ln(C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> N)(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> Cl	Pr—Lu	—	—	—	—	[25]
Na <sub>3</sub> [Ln(C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> NO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ]·3H <sub>2</sub> O	Nd, Yb	2,39	—	—	2,52	[26, 27]
Na <sub>3</sub> [Ln(C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> NO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ]·NaClO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	Nd, Yb	2,38	—	—	2,43	[28]
La(HEDTA)·7H <sub>2</sub> O	—	2,537(3), 2,609	—	2,592(4)	2,865(2)	[29]
KLn(EDTA)·8H <sub>2</sub> O	—	2,507(4)	—	2,580(3)	2,755(2)	[30]
(CN <sub>5</sub> H <sub>6</sub> )Nd(EDTA)·3H <sub>2</sub> O	—	2,37—2,59	—	2,40—2,65	3,12 и 2,57	[31]
Nd(OOCC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> NHCH <sub>2</sub> COO)Cl·3H <sub>2</sub> O	—	2,39—2,52(4), 2,78	—	2,44—2,48	2,67	[32]
Na <sub>3</sub> [Yb(SOCC <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> COO) <sub>3</sub> ]·14H <sub>2</sub> O	—	2,32—2,51(5), 2,72 2,33 и 2,34	—	2,47—2,50	2,69 2,41 и 2,33	[33] [34]

додекаэдр. Предполагается [8], что такая зависимость формы координационного многогранника от природы лиганда может быть объяснена степенью перекрытия орбиталей атомов лигандов и ионов р.з.э. В бензоилацетонатах в хелатном кольце имеется электронодонорный заместитель—фенил, что повышает электронодонорную способность атомов кислорода лиганда и увеличивает обменное взаимодействие лиганда с ц. а. комплекса; последнее в свою очередь приводит к тому, что лиганды располагаются вокруг иона р.з.э. в соответствии с наиболее выгодной конфигурацией при ковалентном взаимодействии его с лигандами при к. ч. 8. В теноилтрифторацетонате и тем более в гексафторацетилацетонате фторированные заместители, являясь акцепторами электронов, понижают степень перекрытия орбиталей ионов р.з.э. и лигандов. Взаимное расположение лигандов таково, что лиганд—лигандное взаимодействие наименьшее. Координационный восьмивершинник, удовлетворяющий этому требованию, должен иметь максимальное число треугольных граней (додекаэдр). Отсюда химические связи Ln—O<sub>лиг</sub> в комплексах со фторированными β-дикетонами имеют более ионный характер, чем в соединениях с нефторированными лигандами.

Изучение стереохимии карбоксилатов р.з.э. показывает, что к. ч. атомов р.з.э. и Y лежат в пределах 8—10, причем зависимость к. ч. от радиуса ц. а. проявляется лишь в общих чертах: к. ч. 10 свойственно только La, Ce, Nd, 6—только скандию. Во многих случаях один и тот же элемент имеет разное к. ч. в достаточно близких по составу соединениях; конфигурации полиэдров р.з.э. в большинстве случаев трудно отнести к той или иной стандартной форме, а расстояния Ln—O в полиэдрах лежат в очень широких пределах (табл. 10.1).

И к. ч. лантаноида, и способ присоединения карбоксильных групп в этом классе соединений в большой степени определяются общими условиями организации кристаллической структуры. Отмечают также многообразие структурных мотивов, характерных для соединений р.з.э. с монокарбоксилатными лигандами: моноядерные, двуядерные комплексы, цепочечные сложные и трехмерно-каркасные структуры. Способы образования димеров цепей и каркасов в разных соединениях также весьма различны.

На основании ИК-спектров никотинатов р.з.э. [36] была предложена модель структуры соединения, в которой атом р.з.э. окружен шестью атомами кислорода трех бидентатноциклических карбоксильных групп и тремя атомами азота пиридинных колец. Оценка устойчивости связей Ln—N и Ln—O (по межатомным расстояниям) в комплексах, где атомы кислорода и

азота совместно координируют атом р.з.э., показала [37], что в соединении  $\text{Pr}(\text{NC}_5\text{H}_4\text{COO})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  атом Pr окружен только атомами кислорода молекул воды и карбоксильных групп. Один из атомов карбоксильной группы принадлежит одновременно двум атомам Pr, что приводит к димеризации.

В структуре изоникотината эрбия, так же как и в структуре никотината празеодима, группы  $\text{NC}_5\text{H}_4\text{COO}$  выполняют роль простых карбоксилатных лигандов: атомы азота этих групп не координированы металлом в отличие от аналогичных комплексов d-переходных металлов. Применение  $\delta$ - и  $\phi$ -критериев [10] показывает, что форма полиэдра является промежуточной между тетрагональнододекаэдрической и тетрагональноантипризматической. Цепочки комплексов связаны между собой водородными связями, в которых участвуют атомы кислорода группы  $\text{NO}_3$ , молекулы воды комплексов, а также внешнесферные молекулы воды и атомы азота молекул лиганда (уротропина) и NCS-группы. Координационный полиэдр комплекса  $\text{Er}(\text{NOH})_3(\text{NCS})_2 \cdot 2[\text{N}_4(\text{CH}_2)_6]$  описан [17] как трехшапочная тригональная призма; молекулы уротропина не имеют непосредственных контактов с ионом р.з.э.

Межатомное расстояние Lp—O в карбоксилатных комплексах р.з.э. подчиняются одной и той же закономерности: длины связей между атомами кислорода бидентатно-циклической карбоксильной группы и атомов р.з.э. больше, чем расстояния от атома р.з.э. до кислородных атомов бидентатно-мостикового карбоксила (табл. 10.2). Двухъядерные комплексы связаны разветвленной системой межмолекулярных водородных связей.

Интересные стереохимические корреляции свидетельствуют о многообразии функций карбоксильных групп. Монодентатное координирование простого карбоксильного лиганда для лантаноидов не характерно (более характерна бидентатная координация). Переход от бидентатной (циклической или мостиковой) к тридентатной мостиково-циклической функции групп RCOO- связан с необходимостью обеспечить полиэдр р.з.э. достаточным числом кислородных вершин. Примером может служить замена одной из двух бидентатно-мостиковых групп на тридентатную в ряду никотинатов  $\text{Lp}(\text{Nicot})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  при переходе от Sm к Pr и La, связанному с увеличением к. ч. (увеличением радиуса ц. а.). Для карбоксильного лиганда выполнение функций тридентатного лиганда зависит и от других факторов — общих размеров комплекса: переход от бидентатной к тридентатной координации требует сближения атомов р.з.э., чему могут препятствовать крупные размеры атомов металлов или увеличенные количества крупных лигандов в комплексе. Вероятно поэтому

тридентатная функция в никотинатах встречается гораздо реже, чем в ацетатах и формиатах. Стерический фактор играет существенную роль и при выборе между двумя способами бидентатного связывания карбоксильной группировки (табл. 10.2) [8].

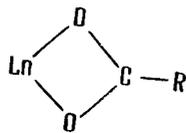
Таблица 10.2

Межатомные расстояния Lp—O, образуемые карбоксильными группами разных типов, Å

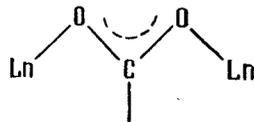
Соединение	Бидентатно-циклическая COO	Тридентатная мостиковоциклическая		Бидентатно-мостиковая COO
		циклическая	мостиковая	
La(OOCCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O	—	2,43 и 2,61	2,43 и 2,54	—
»	—	2,48 и 2,73	2,48 и 2,55	—
»	2,61 и 2,40	2,42 и 2,91	2,42 и 2,55	—
»	—	2,52 и 2,71	2,52 и 2,56	—
»	—	2,59 и 2,70	2,59 и 2,49	—
Ce(OOCCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O	—	2,47 и 2,69	2,47 и 2,41	2,64 и 2,45
»	—	2,61 и 2,58	2,61 и 2,56	—
Y(OOCCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O	2,43 и 2,30	2,41 и 2,61	2,41 и 2,30	—
»	2,58 и 2,48	—	—	—
(CN <sub>3</sub> H <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> Ce(OOCCH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	2,60 и 2,54	—	—	—
»	2,60 и 2,52	2,62 и 2,78	2,62 и 2,48	—
»	2,65 и 2,55	—	—	—
K <sub>2</sub> Ce(OOCCH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> ·H <sub>2</sub> O	2,55 и 2,43	—	—	—
»	2,57 и 2,49	—	—	2,45 и 2,33
»	2,55 и 2,51	—	—	—
Nd(OOCCH <sub>2</sub> HOCH <sub>2</sub> COO)Cl·3H <sub>2</sub> O	—	2,50 и 2,78	2,50 и 2,52	2,48 и 2,39
Nd(Sal) <sub>3</sub> (Phen) <sub>2</sub>	2,52 и 2,45	—	—	—
»	2,54 и 2,50	—	—	—
»	2,47 и 2,46	—	—	—
Er(OOCCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·4H <sub>2</sub> O	2,49 и 2,30	2,43 и 2,60	2,48 и 2,32	—
Gd(HOCH <sub>2</sub> COO) <sub>3</sub>	—	—	—	2,47 и 2,42
»	—	—	—	2,43 и 2,40
»	—	—	—	2,49 и 2,42
Er(OCH <sub>2</sub> COO)(HOCH <sub>2</sub> ·COO)·2H <sub>2</sub> O	—	—	—	2,372 и 2,338
»	—	—	—	2,378 и 2,329
Pr(Nicot)·2H <sub>2</sub> O	2,57 и 2,48	2,46 и 2,90	2,46 и 2,43	2,43 и 2,38
Er(iso-nicot)·2H <sub>2</sub> O	2,42 и 2,42	—	—	2,39 и 2,19
Nd(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·8H <sub>2</sub> O	—	2,54 и 2,72	2,54 и 2,46	2,41 и 2,47

Вместе с тем нельзя пренебречь и рассмотрением влияния чисто электронных факторов на способ координации карбоксильных лигандов. Так, известно [38], что степень переноса электронной

плотности в группе  $\text{RCOO}^-$  зависит от природы радикала R. С другой стороны, структурная функция лиганда зависит также и от степени ковалентности связи  $\text{Ln}-\text{O}$ . Предполагают, что с повышением полярности связи  $\text{Ln}-\text{O}_{\text{COO}}$  образование четырехчленных циклов



становится менее выгодным, чем образование бидентатных мостиков



На искажение формы координационного полиэдра влияют также водородные связи.

Расстояния  $\text{Ln}-\text{O}_{\text{COO}}$  в одном и том же полиэдре могут различаться в широких пределах. Взаимосвязь структурных функций карбоксильных групп с расстоянием  $\text{Ln}-\text{O}_{\text{COO}}$  хорошо иллюстрирует табл. 10.2. Влиянием стерического фактора на к. ч. лантаноида прослеживается также и в сольватокомплексах р.з.э.

Молекулярный комплекс  $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3(\text{DMSO})_3$ , в котором все нитратные группы являются бидентатно-циклическими, а молекулы  $\text{DMSO}$  связаны с р.з.э. через атомы кислорода, имеет симметрию приблизительно равную  $\text{C}_3$ . Координационный полиэдр атома лутетия — трехшапочная тригональная призма. Существенных различий в составе и строении эрбиевого и лутетиевого комплексов нет. Считают [13], что изменение сил взаимодействия  $\text{Ln}-\text{O}$  при переходе от Er к Lu приводит лишь к незначительному изменению размещения атомов внутренней координационной сферы, но влечет за собой изменение внешней формы комплексов, что оказывает существенное влияние на их упаковку в кристаллах.

Строение комплекса  $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3(\text{DMSO})$  имеет много общего со строением кристаллогидрата нитрата празеодима [39], а также 2,2-дипиридиловых комплексов нитратов La и Tb [40]. Среднее значение межатомных расстояний  $\text{Ln}-\text{O}_{\text{NO}_3}$  в гидрате (2,65 Å) и в диметилсульфоксидном комплексе нитрата р.з.э. (Nd, 2,64 Å) приблизительно равны. Однако расстояния  $\text{Ln}-$

$\text{O}_{\text{DMSO}}$  значительно меньше, чем  $\text{Ln}-\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ , что нельзя объяснить только лантаноидным сжатием, весьма незначительным при переходе от Pr к Nd. По-видимому, больший (по сравнению с молекулой воды) отрицательный заряд на атоме кислорода молекулы усиливает взаимодействие  $\text{Ln}-\text{O}_{\text{DMSO}}$ , что ведет к укорочению связи. Однако в противоположность точке зрения [41], к. ч. металла при этом не уменьшается. Взаимодействие  $\text{Ln}-\text{O}_{\text{DMSO}}$  еще не настолько сильно, чтобы произошла перестройка комплекса с понижением к. ч. Предполагают [41], что такая перестройка происходит в гексаметапольных комплексах нитратов р.з.э., у которых к. ч. не может быть больше 8.

Все расстояния в эрбиевом комплексе короче найденных в нитрате неодима в среднем на 0,10—0,15 Å, что соответствует уменьшению размера атома металла при переходе от Nd к Er. Уменьшение к. ч. в ряду диметилсульфоксидно-нитратных комплексов р.з.э. связывают со стерическим фактором, а не изменением степени участия f- и d-орбиталей в химических связях.

Так, в структурах  $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3(\text{DMSO})_4$ ,  $\text{Er}(\text{NO}_3)_3(\text{DMSO})_3$  и  $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3(\text{DMSO})_3$  межатомные расстояния  $\text{Lu}-\text{O}_{\text{DMSO}}=2,26$  (средн.) существенно короче длин связей  $\text{Lu}-\text{O}_{\text{NO}_3}=2,50$ , что позволяет предполагать в соединениях этого класса большую прочность связи  $\text{Ln}-\text{O}_{\text{DMSO}}$  по сравнению с  $\text{Ln}-\text{O}_{\text{NO}_3}$ .

Мало изучены комплексные соединения р.з.э. с амидами, фосфорорганическими лигандами, внутрикомплексные соединения с лигандами, не относящимися к классу β-дикетонов, а также π-комплексы р.з.э. В недавно появившейся [42] работе по исследованию кристаллической структуры бикарбамида ацетата лантана  $\text{La}(\text{CH}_3\text{COO})_3\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  установлено, что катионы  $\text{La}^{3+}$  расположены внутри десятивершинников, вершины которых составлены атомами O от трех анионных групп  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  и первой молекулы карбамида. Ребра полиэдров O—O доста-

точно четко разделяются на две группы: 2,161—2,210 Å (внутри-молекулярные контакты) и 2,725—3,844 Å (межмолекулярные контакты). Вторая молекула карбамида не участвует в координационном окружении  $\text{La}^{3+}$ . Эти вторые молекулы в кристалле контактируют между собой и с  $\text{La}^{3+}$ -полиэдрами через водородные связи.

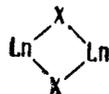
Изучение органометаллических соединений лантаноидов — трициклопентаденилов  $\text{Ln}(\text{Cp})_3$  — подтверждает тот факт, что ионы  $\text{C}_6\text{H}_5^-$  лежат в вершинах равностороннего треугольника. Ранняя интерпретация спектров поглощения видимой области базировалась на  $\text{D}_{3h}$  симметрии указанных соединений. Структурный анализ  $\text{Sm}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  показал неупорядоченную структуру

с двумя типами молекул и по крайней мере тремя типами связей металл—углерод в комплексах полиэдрического окружения. Инденил-анион  $C_9H_7^-$  изоэлектронен с  $C_6H_5^-$ , если инденильное кольцо рассматривать как изолированную единицу. Структурный анализ трисинденил самария не подтверждает наличие ковалентной связи, так как не наблюдается локализация двойных связей в пятичленных кольцах. Атом самария связывается с пятичленными кольцами всех трех инденильных групп и все кольца ориентируются в приблизительно тригональной конфигурации вокруг  $Sm^{3+}$  (к. ч. 9). Другая структура трициклопентадиенила демонстрирует корреляцию между размерами иона и координацией. Неодим-трис (метилциклопентадиенил) кристаллизуется как тетрамер. Все циклопентадиенильные комплексы проявляют свойства, присущие чисто электростатической природе взаимодействий металл—кольцо. Конечная форма координации с анионом зависит от размера иона р.з.э. и расстояние Ln—C в этих комплексах хорошо коррелирует с ионными радиусами р.з.э.

Лантаноид-трициклопентадиенилы — сильные кислоты Льюиса, со многими металл-карбонил и металл-нитрозил-соединениями они образуют аддукты. Изучение структуры циклогексилзонитрильного аддукта празеодима (трициклопентадиенила) показало, что циклопентадиенильные кольца образуют основание тригональной пирамиды с изонитрильным атомом углерода в вершине. Расстояние C (изонитрильный)—Ln составляет 2,68 Å, а C (изонитрильный)—C (циклопентадиенильные) — 2,75—2,84 Å. По данным ИК спектров  $\nu_{C=N}$  в комплексе празеодима повышается на  $70\text{ см}^{-1}$  при координации. Этот факт интерпретируется как подтверждение, что изонитрил выступает в качестве  $\sigma$ -донора, а не  $\pi$ -акцептора.

Изучен также ряд комплексов типа  $Ln(Cp)_2X$ , в частности  $Yb(C_9H_7)_2Cl$ . Два атома иттербия связаны каждый двумя метилциклопентадиенильными комплексами и симметрично связаны двумя атомами хлора (плоскостная симметрия); мостиковый угол  $Yb—Cl—Yb$  составляет  $97,95^\circ$ , а длина связи  $Yb—Cl$  — 2,628 и 2,647 Å. Координация каждого атома иттербия — искаженный тетраэдр; угол между центром каждого кольца и металлом —

126,7°. Для плоскостной симметрии с мостиками



изменение иона  $Ln^{3+}$  будет изменять длину связи  $Ln—X$ .

Однако расстояние между мостиковыми лигандами не мо-

жет быть меньше их «контактного» расстояния. Так, в случае хлор-иона оно должно быть 3,4 Å; если угол  $X—Ln—X$  остается не менее  $75^\circ$ , расстояние Ln-лиганд должно быть не более 2,8.

Для димеров характерна мостиковая структура с преимущественно ионной связью. Вообще большинство структурных данных подтверждают преимущественно ионный характер связи в  $\pi$ -комплексах р.з.э.

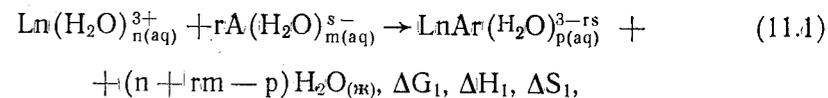
## ЛИТЕРАТУРА

1. Севастьянова Н. И., Мартыненко Л. И., Спицын В. И. — ЖНХ, 15, 931(1972).
2. Сахарова Ю. Г., Сахарова Н. Н., Борисова Г. И. — ЖНХ, 19, 3244(1974).
3. Порай-Кошиц М. А., Полюнова Т. Н., Асланов Л. А. Проблемы кристаллографии. М., 1971.
4. Храмов В. П., Алиев Г. А. — ЖНХ, 17, 1845(1972).
5. Сахарова Ю. Г., Сахарова Н. Н., Борисова Г. М. — ЖНХ, 19, 2679(1975).
6. Диденко Е. А., Пиркес С. Б., Медведь Р. Д. — ЖНХ, 20, 1220(1975).
7. Храмов В. П., Кольцов А. А. — ЖНХ, 18, 2947(1973).
8. Порай-Кошиц М. А., Асланов Л. А., Корытный Е. Ф. Итоги науки и техники, т. 2. М., 1976, с. 5.
9. Lippard S. J., Cotton F. A. — J. Amer. Chem. Soc., 88, 5930(1966).
10. Порай-Кошиц М. А., Асланов Л. А. — ЖСХ, 13, 266(1972).
11. Ильинский А. Л. и др. — ЖСХ, 13, 277(1972).
12. Lippard S. J., Cotton F. A. — J. Amer. Chem. Soc., 88, 5930(1966).
13. Асланов Л. А., Солева Л. И., Порай-Кошиц М. А. — ЖСХ, 14, 1064(1973).
14. Асланов Л. А., Солева Л. И., Порай-Кошиц М. А. — ЖСХ, 13, 655(1972).
15. Асланов Л. А., Солева Л. И., Порай-Кошиц М. А. — ЖСХ, 13, 1101(1972).
16. Абдульминов И. К., Асланов Л. А., Порай-Кошиц М. А. — ЖСХ, 12, 935(1971).
17. Лазарев П. И., Асланов Л. А., Порай-Кошиц М. А. — ЖСХ, 14, 169(1973).
18. Порай-Кошиц М. А., Пожидаев А. И., Полюнова Т. Н. — ЖСХ, 15, 1117(1974).
19. Frost G. H. e. a. — Chem. Commens, 21, 1421(1969).
20. Hogrocks W., Sore J. P., Luber J. R. — J. Amer. Chem. Soc., 93, 5258(1971).
21. Moss D. S., Sinha S. P. — Z. Phys. Chem. (DDR), 63, 190(1968).
22. Hansson E. — Acta Chim. Scand., 27, 2813(1973).
23. Grenthe J. — Acta chim. Scand., 26, 3721(1971).
24. Grenthe J. — Acta chim. Scand., 27, 2827(1973).
25. Grenthe J. — Acta chim. Scand., 26, 1479(1972).

26. Oskarsson A. — Acta chim. Scand., 26, 2126(1972).
27. Albertsson J. Acta chim. Scand., 26, 985(1972).
28. Albertsson J. — Acta chim. Scand., 26, 1005(1972).
29. Lind M. D., Lee B., Hoard J. L. — J. Amer. Chem. Soc., 87, 1611(1965).
30. Hoard J. L., Lee B., Lind M. D. — J. Amer. Chem. Soc., 87, 1613(1965).
31. Нестерова Я. М., Збрыская С. Г., Полынова Т. Н. — ЖСХ, 13, 799(1972).
32. Беляева К. Ф. и др. — ЖСХ, 9, 54(1968).
33. Oskarsson A. — Acta chim. scand., 25, 1206(1971).
34. Albertsson J. Acta chim. scand., 24, 1213(1970).
35. Samuelson H., Brecher C., Lempicki A., — J. Molec. Spectr., 19, 349(1966).
36. Чупахина Р. А., Кораблева Е. Н., Серебренников В. В. — ЖНХ, 11, 786(1966).
37. Асланов Л. А., Абдульминов И. К., Порай-Кошиц М. А. — ЖСХ, 13, 468(1972).
38. Петров И. К. и др. — ЖНХ, 16, 1982(1971).
39. Румянова И. И., Володина Г. Ф., Белов И. В. — Кристаллография, 9, 642(1964).
40. Al-Karaghali A. R., Wood T. S. — J. Amer. Chem. Soc., 90, 6548(1968).
41. Ramaligam S. K., Saundarajan S. — J. Inorg. and Nucl. Chem., 29, 1763(1967).
42. Кусков В. И. и др. — ДАН, 239, 3, 594(1978).

## Глава 11. ТЕРМОДИНАМИКА КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Вопросам термодинамики комплексообразования с участием лантаноидов посвящены многочисленные работы, большинство которых касается комплексообразования трехвалентных лантаноидов в водных растворах [1], а термодинамические функции, приводимые в них, относятся к реакции



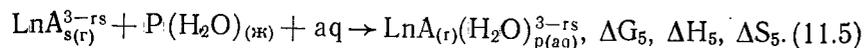
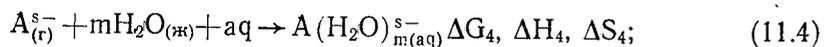
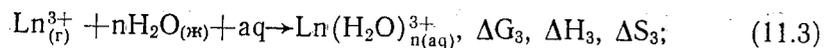
где  $n$ ,  $m$  и  $p$  — число молекул воды в первой гидратационной сфере иона лантаноида, свободного лиганда и комплексного иона соответственно, а  $\text{aq}$  — остальные молекулы воды (растворителя),  $\Delta G_1$ ,  $\Delta H_1$  и  $\Delta S_1$  — изменение энергии Гиббса, энтальпии и энтропии реакции (11.1), которые приводятся обычно при различных ионных силах раствора ( $\mu$ ).

Определение  $\Delta G_1$ ,  $\Delta H_1$  и  $\Delta S_1$  при  $\mu=0$  возможно путем экстраполяции данных, полученных при различных  $\mu$ , на  $\mu=0$ . Теоретический расчет  $\Delta G_1$ ,  $\Delta H_1$  и  $\Delta S_1$  при  $\mu=0$  строго выполним лишь при наличии данных о зависимости коэффициентов активности ионов лантаноидов, свободных лигандов и комплексных ионов от температуры. Так как такими экспериментальными данными в большинстве случаев мы не располагаем, для приближенных расчетов можно воспользоваться одной из форм расширенного уравнения Дебая-Хюккеля [2].

В водных растворах процесс комплексообразования всегда протекает на фоне гидратации — дегидратации, поэтому изменение термодинамических функций при реакции (11.1) не отражает реальной картины взаимодействия ионов лантаноидов с различными лигандами и не позволяет судить об энергии связи металл—лиганд. Для нахождения последней и решения ряда других задач необходимо знание термодинамических характеристик процесса комплексообразования в газовой фазе

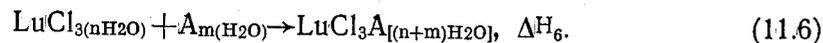


Естественно, что в большинстве случаев из-за неустойчивости лигандов и комплексов в газообразном состоянии, реакция (11.2) не осуществима. Поэтому  $\Delta G_2$ ,  $\Delta H_2$  и  $\Delta S_2$  вычисляют из термодинамического цикла

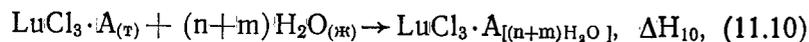
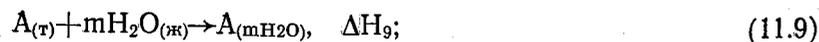
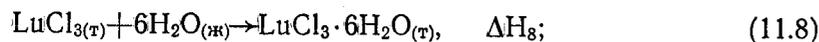
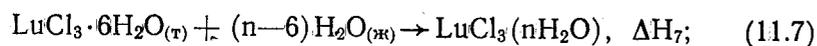


Легко показать, что  $(11.2) = (11.1) + (11.3) + r(11.4) - (11.5)$  и, соответственно, например,  $\Delta H_2 = \Delta H_1 + \Delta H_3 + r\Delta H_4 - \Delta H_5$ . Энтальпии гидратации газообразных ионов лантаноидов ( $\Delta H_3$ ) приведены в табл. 2.9. Энтальпии гидратации лигандов ( $\Delta H_4$ ) и комплексных ионов ( $\Delta H_5$ ) определить экспериментально во многих случаях нельзя. Их можно вычислить по уравнениям Борна, Бернала и Фаулера и других [2-3].

Другой подход к определению  $\Delta H_2$  можно показать на частном примере, описанном в работе [4]. Взаимодействие 5-бром-2-аминопиридина (А) с хлоридом лютетия в растворе можно описать реакцией



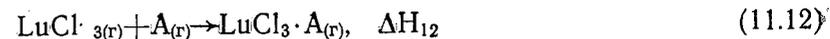
Если реакцию (11.6) совместить с реакциями



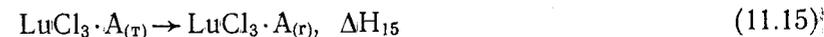
то можно вычислить энтальпию реакции



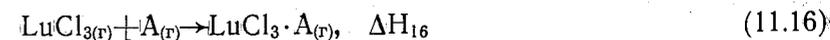
по уравнению  $\Delta H_{11} = \Delta H_6 + \Delta H_7 + \Delta H_8 + \Delta H_9 - \Delta H_{10}$ . Из  $\Delta H_{11}$  энтальпия образования комплекса хлорида лютетия с 2-бром-2-аминопиридином в газовой фазе рассчитывается для реакции



с учетом энтальпий сублимации хлорида лютетия, лиганда и комплекса



по соотношению  $\Delta H_{12} = \Delta H_{11} - \Delta H_{13} - \Delta H_{14} + \Delta H_{15}$ . Можно также вычислить энтальпию реакции образования твердого комплекса из газообразных исходных веществ



по уравнению  $\Delta H_{16} = \Delta H_{11} - \Delta H_{13} - \Delta H_{14}$ .

Энтальпии реакций (11.6), (11.7), (11.9) и (11.10) были определены авторами [4] и оказались равными соответственно  $-1,682 \pm 0,024$ ;  $-7,658 \pm 0,011$ ;  $1,795 \pm 0,006$  и  $-4,963 \pm 0,026$  ккал/моль.  $\Delta H_8 = -40,47$  и  $\Delta H_{13} = 71,0$  ккал/моль по [5].  $\Delta H_{14} \approx 11$  ккал/моль согласно оценки по правилу Трутона [6]. Наиболее сложна оценка  $\Delta H_{15}$ , так как ни для данного комплекса, ни для каких-либо его аналогов нет данных о температурах кипения и тем более об энтальпии кипения (или сублимации). Если в первом приближении допустить, что  $\Delta H_{15} \approx \Delta H_{13} + \Delta H_{14} = 87$  ккал/моль, то  $\Delta H_{12} \approx \Delta H_{11}$ . Согласно приведенным численным значениям  $\Delta H_{11} = -43,59$ ;  $\Delta H_{12} = -43,6$ ;  $\Delta H_{16} = -125,6$  ккал/моль.

Из изложенного видно, что реакция (11.12) является частным случаем реакции (11.2). Определение энтальпии комплексобразования в газовой фазе по реакции (11.12) также затруднено недостатком термодинамических характеристик лиганда и комплекса, которые в данном случае восполняются расчетами по правилу Трутона. Абсолютные значения получаемых расчетных величин значительно меньше, чем энтальпии гидратации, необходимые для оценки энтальпии реакции (11.2), поэтому результаты оценки энтальпии реакции (11.12) являются более точными. Однако расчеты энтальпий образования комплексов в газовой фазе встречаются очень редко [1-2].

Для изучения комплексобразования в растворах более часто пользуются потенциометрическим методом, в последние годы стали шире применяться калориметрические методы, в частности калориметрическое титрование, которое позволяет из од-

ного эксперимента определять  $\Delta G$ ,  $\Delta H$  и  $\Delta S$ . Другие методы определения устойчивости комплексов лантаноидов, например спектрофотометрический, экстракционный, ионообменный, кинетический, люминесцентный применяются реже [7—28].

В табл. 11.1 и 11.2 приведена выборка из работ, выполненных калориметрическим и потенциометрическим методами, в которых определялись  $\Delta G$ ,  $\Delta H$  и  $\Delta S$  хотя бы для одной из подгрупп. Работы, касающиеся отдельных элементов, трудно сопоставить между собой из-за значительных вариаций условий измерений. Анализ материала табл. 11.1 и 11.2 свидетельствует о справедливости подхода Яцимирского и соавторов [1] к интерпретации термодинамики комплексов лантаноидов.

Как известно [1], энергия образования комплекса в газовой фазе ( $W$ ) может быть представлена в виде суммы трех величин:

$$W = U + C + E, \quad (11.17)$$

где  $U$  — энергия электростатического взаимодействия ионов лантаноида и лиганда,  $C$  — энергия их ковалентного взаимодействия,  $E$  — энергия стабилизации (или экстрастабилизации) комплекса. В соответствии с этим энергия образования комплекса в водном растворе ( $W_p$ ):

$$W_p = W_A - W_{H_2O} + \Sigma H_r, \quad (11.18)$$

где  $W_A$  и  $W_{H_2O}$  — энергия образования комплекса с лигандом  $A$  и аквакомплекса в газовой фазе,  $\Sigma H_r$  — алгебраическая сумма энергий гидратации всех частиц, участвующих в процессе комплексообразования. Из (11.17) — (11.18) следует, что

$$W_p = \Delta U + \Delta C + \Delta E + \Sigma H_r, \quad (11.19)$$

если  $\Delta U = U_A - U_{H_2O}$ ,  $\Delta C = C_A - C_{H_2O}$  и  $\Delta E = E_A - E_{H_2O}$ , величины с индексом  $A$  относятся к комплексу с лигандом  $A$ , величины с индексом  $H_2O$  — к аквакомплексу. В связи с уменьшением от лантана к лутецию ионных радиусов энергия электростатического взаимодействия ( $U$ ) будет в этом ряду расти. Энергии гидратации различных ионов могут оцениваться, например, по уравнению Бернала и Фаулера

$$E = - \frac{q^2 e^2}{2r} \left( 1 - \frac{1}{D} \right) + \frac{m \epsilon r q}{r^2}, \quad (11.20)$$

где  $D$  — диэлектрическая проницаемость воды,  $m$  — гидратное число,  $r$  — расстояние между центрами иона и гидратирующей молекулы.

Таблица 11.1

Термодинамические функции комплексообразования лантаноидов в водных растворах ( $\Delta G$  и  $\Delta H$ , в ккал/моль,  $\Delta S$ , в кал/моль·град), определенные калориметрическим методом

Состав комплекса	Сылька															
	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
$\text{LnL}_3$ $\text{LnL}_2$ $\text{LnL}$ $\text{LnL}_2$ $\text{LnL}$ $\text{LnL}_2$	Термодинамическая функция	$-\Delta G$	13,9	14,5	14,9	15,1	15,4	15,4	15,5	15,7	15,9	16,1	16,4	16,6	16,7	
			23,6	25,1	25,9	26,5	27,6	27,9	28,0	28,2	28,4	28,5	28,6	28,8	29,1	29,4
			-0,935	-0,335	0,234	0,059	0,44	-0,247	-0,125	-0,764	-0,923	-0,812	-0,915	-0,823	-0,324	-0,322
		$-\Delta H$	1,43	3,33	4,02	4,77	6,01	6,96	7,22	6,17	5,71	5,27	3,94	2,52	1,65	1,50
		$-\Delta S$	50,6	50,7	49,9	51,3	51,3	51,7	53,2	55,6	56,7	57,0	58,0	58,6	57,7	58,2
		75,7	74,3	74,5	74,2	73,6	71,3	70,9	75,2	77,5	79,3	84,0	89,6	93,7	95,2	
$\text{LnA}^{2+}$ $\text{LnHA}^{2+}$ $\text{LnHA}_2$ $\text{LnA}$	А-малонат-ион, 1M NaClO <sub>4</sub>	$\Delta H$	2,90	2,87	3,04	3,13	2,99	3,06	3,01	3,02	3,07	3,21	3,46	3,41	3,49	
			1,24	1,27	1,27	1,20	1,34	1,41	1,56	1,82	1,96	1,65	1,50	1,39	1,89	1,91
			4,26	4,79	4,55	4,59	4,38	4,02	4,33	4,11	4,30	4,30	4,90	4,07	5,17	5,89
											5,50	7,18	6,70	8,11	7,92	8,42
$\text{LnFe(CN)}_6^{3-}$ $\text{LnFe(CN)}_6^{4-}$ $\text{LnA}$	Ln(ClO <sub>4</sub> ) + H <sub>2</sub> Fe(CN) <sub>6</sub> , $\mu = 0,25^\circ \text{C}$	$\Delta G$	5,05	—	4,96	5,14	5,08	4,98	4,90	5,13	5,02	5,01	4,99	5,04		
		$\Delta H^\circ$	0,85	—	0,87	0,80	0,91	0,98	1,04	0,94	1,02	1,06	1,04	1,04	1,01	
		$\Delta S^\circ$	19,8	—	19,5	19,9	20,1	20,0	19,9	20,4	20,3	20,3	20,3	20,3	20,3	20,3



Термодинамические функции комплексообразования лантаноидов в водных растворах ( $\Delta G$  и  $\Delta H$ , ккал/моль;  $\Delta S$ , кал/моль градус), определенные методом потенциометрического титрования

Состав комплекса	Термодинамические функции											Ссылка	
	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er		Tm

Вагин (HL),  $\mu=0,1$ , 15–55°С

LnL <sup>2+</sup>	–ΔG	5,08	5,40	5,34	5,28	5,31	5,24	5,31	5,45	5,49	5,58	5,71	5,86	5,86	[16]
»	–ΔH	7,72	7,04	6,67	5,48	4,57	4,39	4,57	4,57	4,07	4,34	4,11	4,34	4,07	
lgK	ΔS	28,9	–5,54	–4,46	–0,67	2,48	2,85	2,48	2,95	4,47	4,16	5,37	5,10	6,11	
»	25°	3,73	3,96	3,92	3,88	3,90	3,85	3,90	4,00	4,03	4,10	4,19	4,30	4,30	
»	55°	3,22	3,50	3,48	3,54	3,60	3,64	3,70	3,75	3,82	3,93	4,00	4,10	4,11	
[LnHL] <sup>3+</sup>	–ΔH°	2,90	3,40	3,80	4,10	3,60	2,80	2,30	3,10	3,20	1,80	3,30	4,70	—	[17]
»	–ΔG°	3,50	3,96	4,20	4,36	4,57	4,69	4,80	5,39	5,70	6,04	6,75	6,96	—	
»	ΔS	2,00	2,00	1,50	1,00	3,00	6,00	9,00	8,00	8,00	14,00	11,0	8,00	—	
[LnL <sub>2</sub> ] <sup>3+</sup>	ΔH°	3,40	2,90	–2,20	2,50	2,00	2,30	2,10	4,90	2,80	2,40	2,20	3,90	—	
»	ΔG°	5,32	5,79	6,48	6,68	6,69	7,15	7,24	7,55	7,79	8,86	9,56	10,4	—	[17]
[LnLQ] <sup>3+</sup>	ΔS	6,00	10,0	14,0	14,0	16,0	16,0	17,0	9,00	17,0	2,10	25,0	22,0	—	
»	–ΔG°	3,40	2,40	2,40	2,40	3,50	2,40	2,70	3,30	4,70	4,60	3,60	4,50	—	
»	–ΔH°	6,14	5,86	6,00	6,00	6,68	6,64	5,86	7,36	7,70	7,64	8,32	8,86	—	
»	ΔS	9,00	11,0	12,0	13,0	11,0	13,0	11,0	14,0	10,0	10,0	16,0	14,0	—	

LnL [ЭДТА(H<sub>4</sub>L)] + трилолифосфат (H<sub>5</sub>L) + аденозинтрифосфат (H<sub>4</sub>Q),  $\mu=0,1$  KNO<sub>3</sub>, 2–45°СO- (α-2-оксипропил)бензилдиметино) бензолсульфокислота, NaClO<sub>4</sub>, 25–35°С [22]

LnL <sup>+</sup>	lgK <sub>1</sub>	6,40	7,55	8,10	8,49	9,00	—	9,22	—	—	—	—	—	—	
LnL <sub>2</sub> <sup>+</sup>	lgK <sub>2</sub>	4,13	4,88	5,23	5,92	6,42	—	6,96	—	—	—	—	—	—	

Продолжение табл. 11.2

Состав комплекса	Термодинамические функции											Ссылка	
	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er		Tm

LnL <sub>2</sub> <sup>+</sup>	ΔG <sub>25</sub>	14,4	17,0	18,2	19,7	21,0	—	22,1	—	—	—	—	—	—	[24]
»	ΔH <sub>30</sub>	47,0	45,4	53,8	55,5	60,1	—	53,3	—	—	—	—	—	—	
»	ΔS <sub>25</sub>	205	208	240	205	270	—	251	—	—	—	—	—	—	

7-нитро-8-оксихинолин-5-сульфофосфата (феррон),  $\mu=0,1$ , 30–50°С

LnL	lgK	4,52	—	5,20	5,01	—	—	5,34	6,30	5,14	5,50	—	—	—	[25]
»	–ΔF	6,26	—	7,21	6,94	—	—	7,40	8,73	7,17	7,63	—	—	—	
»	–ΔH	1,56	—	2,46	2,45	—	—	4,24	4,02	1,34	4,91	—	—	—	
»	ΔS	15,3	—	15,7	15,1	—	—	10,4	15,5	19,2	8,97	—	—	—	
»	lgK	3,64	—	4,80	4,10	—	—	4,42	5,49	4,11	4,50	—	—	—	
LnL <sub>2</sub>	–ΔF	5,04	—	6,66	5,68	—	—	6,13	7,61	5,70	6,24	—	—	—	
»	–ΔH	3,34	—	2,68	2,45	—	—	2,68	5,24	3,12	5,10	—	—	—	
»	ΔS	5,60	—	13,1	10,6	—	—	11,3	11,1	8,50	3,76	—	—	—	
LnL <sub>3</sub>	lgK	3,00	—	3,90	3,02	—	—	3,21	4,49	3,00	4,11	—	—	—	[24]
»	–ΔF	4,16	—	5,40	4,18	—	—	4,45	6,33	4,16	5,70	—	—	—	[25]
»	–ΔH	2,90	—	2,90	2,90	—	—	3,37	4,47	3,35	5,36	—	—	—	
»	ΔS	4,10	—	8,25	4,20	—	—	2,90	5,80	2,60	1,12	—	—	—	

7-нитро-8-оксихинолин-5-сульфофосфата,  $\mu=0,1$ , 30–50°С

»	lgK <sub>1</sub>	4,10	—	4,30	4,73	—	—	4,86	5,16	5,00	5,08	—	—	—	
»	–ΔG	5,68	—	5,96	6,56	—	—	6,74	7,15	6,93	7,04	—	—	—	
»	–ΔH	2,00	—	2,23	2,90	—	—	3,57	4,01	4,46	5,13	—	—	—	
»	ΔS	12,1	—	12,3	12,0	—	—	10,5	10,4	8,15	6,30	—	—	—	
»	lgK <sub>2</sub>	3,16	—	3,55	3,69	—	—	3,78	4,05	4,20	4,35	—	—	—	
»	–ΔG	4,38	—	4,92	5,11	—	—	5,24	5,61	5,82	6,03	—	—	—	
»	–ΔH	2,23	—	2,44	3,13	—	—	3,79	4,22	4,69	5,36	—	—	—	

Состав комплекса	Термодинамические функции														Сумма
	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	

LnL <sub>3</sub>	7,09	—	8,18	6,53	—	—	4,78	4,58	3,73	2,21	—	—	—	—	—
»	2,27	—	2,78	3,14	—	—	3,25	3,50	3,81	4,21	—	—	—	—	—
»	3,14	—	3,98	4,36	—	—	4,50	4,85	5,28	5,84	—	—	—	—	—
»	2,45	—	2,68	3,35	—	—	4,02	4,45	4,89	5,48	—	—	—	—	—
»	2,27	—	4,29	3,33	—	—	1,58	1,32	1,28	1,18	—	—	—	—	—

3-оксинафталин-2-карбоновая кислота,  $\mu=0,1$  KNO<sub>3</sub>, 20—40°С, рН 6,5

[29]

»	—	—	23,8	24,2	—	—	24,6	—	24,7	—	24,9	—	25,9	—	—
»	—	—	10,8	18,1	—	—	13,5	—	5,20	—	4,20	—	4,40	—	—
»	—	—	71,7	48,7	—	—	67,1	—	95,0	—	100	—	103	—	—

O-(2-пирролиденимино)бензойная кислота (H, Q),  $\mu=0,1, 0,05, 0,01M$  NaClO<sub>4</sub>, 25—35°С

[30]

LnQ <sub>2</sub>	7,40	7,91	8,39	9,10	9,50	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
»	10,1	10,9	11,4	12,4	13,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
»	7,65	8,26	8,64	9,38	9,84	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
»	10,6	11,5	12,0	13,0	13,6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
»	8,06	8,70	9,02	9,77	10,3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
»	11,4	12,3	12,7	13,8	14,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

lgK°  
—ΔG  
—ΔG  
lgK°  
—ΔG  
lgK°  
—ΔG

Как видно из уравнения (11.20), в ряду лантан — лютеций энергия гидратации и для простых и для комплексных ионов будет расти. Как показано в [1],  $\Delta U + \Sigma H_T$  в зависимости от радиуса лиганда от лантана к лютецию может увеличиваться ( $r_A < 1,9 \text{ \AA}$ ), уменьшаться ( $r_A > 2 \text{ \AA}$ ) или проходить через максимум ( $1,9 \leq r_A \leq 2 \text{ \AA}$ ).

Для оценки величины ΔС в настоящее время нет удовлетворительных расчетных методов. Во многих случаях принято считать, что степень ковалентности связи в комплексных соединениях лантаноидов невелика, поэтому при обсуждении зависимости W<sub>p</sub> от порядкового номера лантаноида величину ΔС можно не учитывать. Однако это может быть причиной отклонения экспериментальных результатов от ожидаемых.

Величина E для лантана, гадолиния и лютеция равна нулю, а для остальных лантаноидов она изменяется по двугорбой кривой, положение максимумов на которой определяется типом симметрии комплекса [1]. Что касается ΔE, то она в зависимости от соотношения силы поля лиганда А и воды может быть представлена кривой с двумя максимумами или двумя минимумами, если названное соотношение в ряду лантан — лютеций не изменяется, или кривой с максимумом и минимумом, если в этом ряду происходит изменение указанного соотношения. Когда сила поля лиганда А и воды равны, ΔE=0, но этот случай, видимо, маловероятен. Более частыми являются случаи, когда сила поля лиганда А и воды близки, тогда ΔE будет мала по абсолютной величине и не будет существенно сказываться на значении W<sub>p</sub>, которая в этих случаях в основном будет определяться электростатической и ковалентной составляющими.

В соответствии с изложенным, а также, как было показано в [1], W<sub>p</sub> по ряду лантан — лютеций может изменяться по двугорбой кривой с двумя максимумами, по кривой с одним максимумом и одним минимумом (первый в цериевой подгруппе, второй — в иттриевой), расти или уменьшаться по более или менее монотонной кривой без четко выраженных экстремумов.

Величина W<sub>p</sub> адекватна изменению энтальпии при комплекссообразовании в водном растворе по реакции (11.1). Правильность изложенных выше соображений полностью подтверждается данными табл. 11.1, 11.2 и [1, 28, 29].

Константа устойчивости комплекса (K) связана с изменением энергии Гиббса при протекании реакции (11.1) известным уравнением

$$\Delta G_1 = -RT \ln K_1, \quad (11.21)$$

где R — универсальная газовая постоянная, T — абсолютная температура в К. Изменение энергии Гиббса в свою очередь определяется из соотношения

$$\Delta G_1 = \Delta H_1 - T\Delta S_1, \quad (11.22)$$

из которого видно, что характер изменения  $\Delta G_1$ , в ряду лантан—лютеций определяется изменениями в этом ряду  $\Delta H_1$  и  $\Delta S_1$ .

При протекании комплексообразования в газовой фазе по реакции (11.2) энтропия, по-видимому, будет уменьшаться в связи с уменьшением числа частиц в системе. Однако в водных растворах при комплексообразовании происходит увеличение энтропии, что видно из данных табл. 11.1, 11.2 и может быть объяснено увеличением числа частиц в системе за счет процесса перегидратации и освобождения значительного количества молекул воды.

Изменение энтропии при протекании реакции (11.1) можно рассчитать по уравнению

$$\Delta S_1 = S_{\text{LnAr}(\text{H}_2\text{O})_p^{3-rs}(\text{aq})}^\circ + (n+rm-p)S_{\text{H}_2\text{O}(\text{ж})}^\circ - S_{\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_n^{3+}(\text{aq})}^\circ - rS_{\text{A}(\text{H}_2\text{O})_m^{s-}(\text{aq})}^\circ. \quad (11.23)$$

Для данного лиганда А в ряду лантан—лютеций в уравнении (11.23) второй и четвертый члены постоянны, следовательно, изменение  $\Delta S_1$  в этом ряду определяется первым и третьим членом. Энтропия гидратированных  $\text{Ln}^{3+}$ , как было показано в табл. 2.7, отрицательна, а ее абсолютное значение возрастает от лантана к лютецию. Таким образом, изменение  $\Delta S_1$  в ряду лантан—лютеций в значительной мере определяется первым членом уравнения (11.23), т. е. энтропией самого гидратированного комплекса. Расчет  $S_{\text{LnAr}(\text{H}_2\text{O})_p^{3-rs}(\text{aq})}^\circ$  для различных лантаноидов не представляется возможным из-за его большой сложности, можно лишь предположить, что ее изменение от лантана к лютецию при постоянстве состава комплекса (постоянстве координационного числа и гидратного числа) будет симбатно изменению энтропии гидратированных ионов. В условиях постоянства состава комплекса по всему ряду лантаноидов можно ожидать, что  $\Delta S_1$  будет изменяться незначительно или прибли-

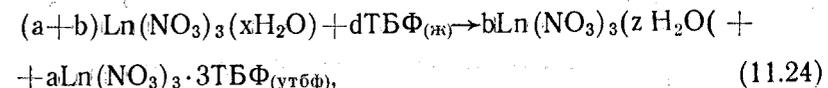
зительно линейно от лантана к лютецию. В этом случае  $\Delta G_1$  будет зависеть от порядкового номера лантаноида по той же зависимости, что и  $\Delta H_1$ . Существенные различия в зависимостях  $\Delta G_1$  и  $\Delta H_1$  будут иметь место при изменении состава комплекса: изменении координационного числа (что часто имеет место в середине ряда), изменении гидратной оболочки комплекса, переходе одной или нескольких молекул воды из внешней сферы во внутреннюю или наоборот.

В связи с этим в середине ряда на зависимости  $\Delta G_1$  от порядкового номера часто наблюдаются точки перегиба, а в итриевой подгруппе — минимум, при отсутствии таковых на зависимости  $\Delta H_1$  от порядкового номера [1, 28, 29].

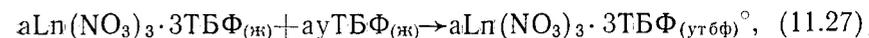
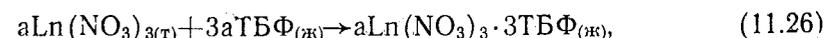
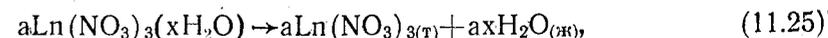
Полученные здесь общие закономерности изменения термодинамических функций при комплексообразовании в водных растворах в принципе сохраняются и для неводных растворов. Однако в этом случае может возрасти роль процесса пересольватации, который учитывается в уравнении (11.18) третьим членом в правой части. Для расчета энтальпий сольватации можно воспользоваться уравнением (11.20). Особенно значителен вклад энтальпии пересольватации в энтальпию комплексообразования, если оно происходит в гетерогенной двухфазной системе, как это имеет место при экстракции. В этом случае происходит полная замена гидратной воды у ионов лантаноидов на соответствующий органический растворитель — экстрагент, а также может иметь место взаимодействие комплекса (сольвата) с избытком экстрагента или «инертным» органическим растворителем, если органическая фаза до экстракции бинарная. Общие вопросы термодинамики экстракции рассмотрены в монографии [30].

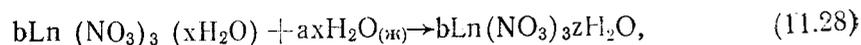
Энтальпии экстракции нитратов лантаноидов трибутилфосфатом (ТБФ) определены калориметрически [31, 32].

Если процесс экстракции нитрата некоторого лантаноида (Ln) изобразить уравнением



которое можно разбить на следующие гипотетические стадии:

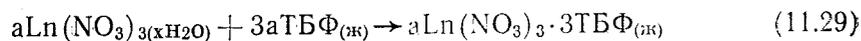




$$\text{то при } d = (3+y) \text{ и } z = \left(1 + \frac{a}{b}\right)$$

$$\Delta H_{24} = \Delta H_{25} + \Delta H_{26} + \Delta H_{27} + \Delta H_{28}.$$

Кроме того, из  $\Delta H_{24} - \Delta H_{28}$  можно вычислить теплоту реакции



по уравнению

$$\Delta H_{29} = \Delta H_{24} + \Delta H_{27} + \Delta H_{28}.$$

В табл. 11.3 приведены определенные экспериментально величины  $\Delta H_{24}$  и  $\Delta H_{27}$  и вычисленные из них  $\Delta H_{26}$  и  $\Delta H_{29}$ . Значения  $\Delta H_{25}$  взяты из табл. 7.4. При всех расчетах считалось, что  $\Delta H_{28} \approx 0$ . Но одной из причин довольно большого разброса величин  $\Delta H_{24}$  (в среднем  $\pm 3\%$ ) безусловно являются флуктуации конечных концентраций водных фаз. За этот разброс ответственны также и изменения концентраций равновесной органической фазы.

Таблица 11.3

Теплоты экстракции нитратов лантаноидов ТБФ при 25°С

Лантаноид	Разбавление исходной водной фазы	Разбавление равновесных фаз		$-\Delta H_{24}$	$-\Delta H_{27}$	$-\Delta H_{29}$	$-\Delta H_{26}$	К · 10 <sup>3</sup>
		водная	органическая					
La	49,4	134—145	76—84	7,92±0,17	3,71	4,21	21,5	—
Ce	49,3	154—173	75—92	7,82±0,32	5,00	2,82	24,5	5,3
Pr	50,6	126—184	67—78	5,90±0,16	2,23	3,67	26,4	5,9
Nd	48,8	157—172	74—79	6,18±0,14	1,09	5,09	25,1	8,0
Sm	49,4	160—175	61—69	6,42±0,25	1,50	4,92	28,6	13,0
Cd	46,8	128—189	62—65	6,05±0,24	1,31	4,74	—	5,0
Dy	51,0	157—179	72—84	6,08±0,22	2,01	4,07	—	3,3
Er	45,6	138—156	55—69	6,72±0,18	1,44	5,28	—	4,7
Yb	46,3	124—131	70—75	5,61±0,15	1,12	4,39	—	2,5

Величины  $\Delta H_{24}$  довольно близки для всех изученных лантаноидов, кроме лантана и церия.  $\Delta H_{29}$  сильнее изменяется в ряду лантаноидов, и это изменение в общих чертах сходно с из-

менением их экстрагируемости из нейтральных растворов. Теплота взаимодействия безводного нитрата лантаноида со стехиометрическим количеством ТБФ  $\Delta H_{26}$  растет от лантана к самарию с нарушением монотонности на неодиме. Такой характер зависимости теплоты экстракции от порядкового номера лантаноида с точки зрения теории кристаллического поля можно объяснить тем, что сила поля ТБФ во всем ряду лантаноидов больше силы поля воды, а энергия экстрастабилизации за счет 4f-электронов изменяется соответственно по двугорбой кривой с двумя максимумами. Однако по сравнению с комплексами, описанными в монографии [1], рассматриваемый случай отличается следующими особенностями: 1) появляется минимум на церии; 2) минимум с гадолиния сдвинут на диспрозий (возможно, на тербий). Образование комплексов с ТБФ отличается от соединений, упоминаемых в [1], тем, что образуемые ими комплексы практически не растворяются в воде и, следовательно, происходит полная замена гидратной оболочки ионов на сольватную, а в образующемся комплексе содержатся кроме молекул ТБФ нитрат-ионы, которые связаны с ионами лантаноидов ионной связью.

Достоверных данных об изменении энтропии ( $\Delta S$ ) при экстракции нитратов лантаноидов ТБФ в литературе нет. Некоторые качественные выводы о характере изменения  $\Delta S$  в ряду лантаноидов можно сделать из сопоставления  $\Delta H$  с кажущимися константами экстракции ( $\tilde{K}$ ) (табл. 11.3).

В пределах всей группы лантаноидов линейной корреляции

$\Delta H_{24}$  от  $-\lg \tilde{K}$  нет. Однако эта зависимость линейна для триад Pr—Nd—Sm и Dy—Er—Yb. Для них с ростом  $\tilde{K}$  происходит увеличение абсолютного значения  $\Delta H_{24}$ , которая поэтому может быть критерием экстрагируемости в пределах данного ряда. При переходе от одного ряда к другому, а также к остальным лантаноидам, эта закономерность нарушается, очевидно за счет значительных изменений величин  $\Delta S$ .

Одной из причин изменения энтропии в ряду лантаноидов может быть изменение упорядоченности структуры органической фазы. Косвенным доказательством правомерности этого предположения являются значительные изменения теплот смешения сольватов с избытком ТБФ в ряду лантаноидов ( $\Delta H_{27}$ ).

В ряде работ (33—38) приведены расчеты энтальпий экстракции ТБФ и другими экстрагентами из температурной зависимости кажущихся констант экстракции ( $\tilde{K}$ ) или коэффициентов распределения ( $\alpha$ ). При этом полагают, «что состав обеих фаз постоянен и что член термодинамического выражения для

константы экстракции, включающий коэффициенты активности всех участников реакции, мало меняется с изменением температуры» [39].

Выполнимость этого допущения во многих случаях весьма сомнительна, так как  $\partial \ln \gamma_i / \partial \left( \frac{1}{T} \right) = \bar{L}_i$ , (11.30)

где  $\gamma_i$  — коэффициент активности  $i$ -го компонента,  $T$  — абсолютная температура,  $\bar{L}_i$  — относительная парциальная мольная энтальпия  $i$ -го компонента. Величины  $\bar{L}_i$  во многих экстракционных системах, как видно из энтальпий смещения в них [30], могут быть достаточно велики, поэтому энтальпии экстракции, вычисленные из температурных зависимостей  $\bar{K}$  или  $\alpha$ , существенно отличаются от измеренных калориметрически [40, 41]. Кроме того,  $\bar{K}$  и  $\alpha$  существенно зависят от состава исходной водной фазы (концентрации самого экстрагируемого соединения, азотной или иной кислоты, высаливателей), следовательно, и энтальпии экстракции будут различны для данной пары соль-экстрагент [42]. Например, зависимость  $\alpha$  от  $Z$  при экстракции нитратов лантаноидов ТБФ с увеличением концентрации азотной кислоты в исходной водной фазе от 0 до 10  $M$  изменяется от двугорбой кривой до плавновозрастающей, что можно объяснить разным характером зависимости энергии пересольватации от  $Z$  в этих системах [43].

В 60-х годах был обнаружен эффект повышенной устойчивости  $f$ -орбиталей, заполненных не только наполовину, но и на одну или три четверти, который выражался в наличии на зависимостях  $\alpha$ ,  $K$ ,  $C$ ,  $\Delta H$  и ряда других свойств от  $Z$  двух максимумов в каждой из подгрупп лантаноидов и минимумов по одному в каждой подгруппе и на гадолинии. Это явление называют тетраэд-эффектом [44] или дубль-дубль эффектом [45]. Теория природы тетраэд-эффекта к настоящему времени не ясна. Имеются попытки объяснить его энергией межэлектронного отталкивания [33, 34], изменением основного термина атома [46, 47], изменением параметров Рака  $E^1$  (для  $f^7$ ) и  $E^3$  (для  $f^3-f^4$  и  $f^{10}-f^{11}$ ), положением лигандов в нефелоксетическом ряду [48], с помощью ТКП [39]. Краткий обзор вопросов, связанных с тетраэд-эффектом, дан в [39]. По-видимому, когда речь идет о «разностных» величинах (характеристики комплексообразования в растворах,  $\Delta H$  и  $\Delta G$  экстракции, коэффициенты разделения при экстракции), тетраэд-эффект действительно имеет место и возникает за счет дополнительной стабилизации  $f^3-f^4$  и  $f^{10}-f^{11}$ -состояний. Однако попытки обнаружить тетраэд-эффект в

свойствах элементов, в термодинамических свойствах веществ, определяемых валентностью в металлическом состоянии, едва ли оправданы, так как в этих случаях свойства по крайней мере европия и иттербия и их соединений будут резко отличаться от свойств соседних элементов и их соединений и ни на какие «w»-образные кривые укладываться не будут, как это представлено в [47]. В некоторых работах по тетраэд-эффекту [33, 34, 44, 47] не сообщается точность анализируемых величин, что заставляет относиться к ним с осторожностью.

Таким образом, для дальнейшего развития термодинамики координационных соединений лантаноидов необходимо более широкое применение прямых прецезионных калориметрических измерений, определение  $\Delta H$ ,  $\Delta G$  и  $\Delta S$  в газовой фазе и при  $\mu = 0$ , повышение точности результатов, получаемых всеми методами, сообщение о надежности всех публикуемых констант и приведение их к стандартным условиям, развитие приложений квантовой химии к  $f$ -орбиталям.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Яцимирский К. Б. и др. Химия комплексных соединений редкоземельных элементов. Киев, 1966.
2. Христиенсен Дж., Изатт Р. — В кн.: Физические методы исследования и свойства неорганических соединений. М., 1970.
3. Smith D. V. — J. Chem. Educ., **54**, 540 (1977).
4. Зеленов В. И. и др. — Деп. ВИНТИ № 4133—77.
5. Der U. S. — Commer. Nat. Bur. Stand. Techn. Note, 1973, 270—7.
6. Сталл Д., Вестрам Э., Зинке Р. Химическая термодинамика органических соединений. М., 1971.
7. Ivezić N., Kuznar B., Simeon V. — Croat. Chem. Acta, **43**, 237 (1971).
8. Dellien J. — Acta chem. scand., **27**, 733 (1973).
9. Stampfli R., Choppin G. R. — J. Inorg. and Nucl. Chem., **34**, 205 (1972).
10. Девярых Г. Г. и др. — ДАН, **217**, 609 (1974).
11. Ots H. — Acta chem. scand., **27**, 2344 (1973).
12. Милюков П. М., Поленова Н. В. — Деп. ВИНТИ № 3084—74. Деп.
13. Izatt R. M. et al. — J. Amer. Chem. Soc., **99**, 8344 (1977).
14. Lones A. D., Williams D. R. — J. Chem. Soc., A, **20**, 3159 (1971).
15. Батяев Н. М., Фогилева Р. С. — ЖНХ, **19**, 3, 670 (1974).
16. Khan M. M., Reddy P. R. — J. Inorg. and Nucl. Chem., **35**, 2821 (1973).
17. Makhijani S. D., Saudal S. P. — Indian J. Chem., **A15**, 565 (1977).
18. Singhvi B. R., Menta R. K. — Curr. Sci. (Indian), **45**, 712 (1976).
19. Kane Y. D., Joshi M. D. — Curr. Sci. (Indian), **43**, 332 (1974).
20. Kane Y. D., Joshi D. M., Natavajan G. S. — Metals and Miner. Rev., **16**, 9, 23 (1977).
21. Kane Y. D., Joshi D. M. — Proc. Indian Acad. Sci., **A85**, 303 (1977).

22. Sandhu S. S., Kumaria J. N., Sandhu R. S. — *Monatsh. Chem.*, **108**, 1105(1977).
23. Kaendo P. K. e. a. — *Indian J. Chem.*, **A15**, 1104(1977).
24. Котенко Г. А. и др. — *Тр. Моск. хим.-технол. ин-та*, вып. 81, 3(1974).
25. Tobia S. K., Rizkalla E. N. — *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **7**, 569(1976).
26. Saiki M., Lima F. V. — *Publ. IEA*, **469**, 17(1977).
27. Прик Г. А., Козер В. Е. — В кн.: *β-дикетонаты металлов*. М., 1978, с. 49.
28. Панюшкин В. Т. и др. — *Успехи химии*, **46**, 12, 2105(1977).
29. Ots H. — *Acta chem. scand.*, **27**, 2351(1973).
30. Экстракция неорганических веществ. Новосибирск, 1970, с. 126.
31. Афанасьев Ю. А., Бабина К. А. — *Радиохимия*, **11**, 4, 443(1969).
32. Николаев А. В., Афанасьев Ю. А., Старостин А. Д. — *ДАН*, **176**, 110(1967).
33. Siekierski S. J. *Inorg. and Nucl. Chem.*, **32**, 519(1970).
34. Fidelis I. — *J. Inorg. and Nucl. Chem.*, **32**, 997(1970).
35. Giroud R., Pothault M. — *Bull. Soc. Chim. France*, **2371**, 1971.
36. Shigematsu T. e. a. — *Trans. Jap. Inst. Metals*, **14**, 469(1973).
37. Fidelis I. — *Proc. Int. Solv. Exstr. conf.*, Lion. London, 1073, (1974), 2.
38. Kandil A. T. e. a. — *J. Inorg. and Nucl. Chem.*, **37**, 1, 2295(1975).
39. Экстракционная хроматография. М., 1978.
40. Николаев А. В., Афанасьев Ю. А. — *ДАН*, **196**, 4, 851(1964).
41. Розен А. М. и др. — *Радиохимия*, **13**, 5, (1971).
42. Афанасьев Ю. А. — *Изв. СО АН СССР. Хим. науки*, 1964, 7, 15.
43. Николаев А. В. и др. — *ДАН*, **186**, 5, 1092(1969).
44. Peppard D. F., Mason G. W., Lewey S. — *J. Inorg. and Nucl. Chem.*, **31**, 2271(1969).
45. Fidellis I., Siekierski S. — *J. Inorg. and Nucl. Chem.*, **28**, 185(1966).
46. Fidelis I. — *Inorg. and Nucl. Chem. Lett.*, **12**, 475(1976).
47. Sinha S. P. — *Helv. chim. acta*, **58**, 1978(1975).
48. Jorgensen S. K. — *J. Inorg. and Nucl. Chem.*, **32**, 3127(1970).

## Глава 12. СПЕКТРЫ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

**Исследование спектров флюоресценции.** Координационные соединения лантаноидов классифицируются по трем группам в соответствии с их свойствами флюоресценции. К первой группе относятся комплексы La(III), Gd(III), и Lu(III), которые проявляют флюоресценцию неметаллических ионов: для ионов La( $f^0$ ) и Lu( $f^{14}$ ) переходы ниже 4f-слоя невозможны, наиболее низко лежащее возбужденное состояние Gd ( $32000\text{ см}^{-1}$ ) находится выше уровней триплетов исследуемых лигандов. Вторая группа включает комплексы Dy(III), Sm(III), Eu(III) и Tb(III), которые проявляют сильную флюоресценцию ионов металла: каждый из этих ионов имеет возбужденное состояние, которое близко по энергии к триплетному уровню лигандов. Третья группа включает комплексы Pr(III), Nd(III), Ho(III), Er(III), Yb(III) и Tm(III), которые проявляют слабую флюоресценцию ионов металлов: каждый из этих ионов обладает различными близко расположенными энергетическими уровнями, то есть возможность безызлучательного перехода в данном случае является следствием требования малого рассеивания энергии.

Так как электроны 4f-орбиталей лантаноидов экранированы от действия лигандов облаком  $5s^25p^6$ , прослеживается следующая закономерность влияния на ион лантаноида: кристаллическое поле < спиновитальное спаривание < межэлектронное отталкивание. В соответствии со схемой Рассел-Саундерса эффект поля лигандов сдвигает J-вырождение различных термов  $2s+1L_J$ ; степень смещения зависит как от силы, так и от симметрии поля лигандов. Переходы ниже 4f-слоя характеризуются главным образом электрическими диполями, хотя излучением магнитного диполя также нельзя пренебречь [1, 2]. Переходы электрических диполей между различными J-состояниями регулируются  $\Delta J \leq 6$ , хотя ряд переходов от J-четного к J-нечетному состоянию является чрезвычайно слабым; переходы магнитных диполей регулируются правилами отбора  $\Delta J = 0, \pm 1$ , исключая  $\Delta J = 0, \rightarrow \Delta J = 0$ . Однако поле лигандов, смешивая J-состояния, может привести к слабым переходам с  $\Delta J \geq 2$ .

Теоретический анализ групп локальной симметрии в комплексах р.з.э. дает возможность интерпретировать спектры комплексов ф.з.э. [3—5]. Наиболее часто изучаются хелаты  $\text{Eu}(\text{III})$ , так как в данном случае низкое значение квантового числа у самых сильных линий в эмиссионном спектре ( ${}^5\text{D}_J \rightarrow {}^5\text{E}_J$ ,  $J=0, 1$ ;  $J'=0, 1, 2$ ) дает меньшее число уровней энергии, чем это наблюдается у большинства других ионов лантаноидов. Переходы из состояния  ${}^5\text{D}_0$  используются для интерпретации симметрии, так как состояние, испускающее энергию ( $J=0$ ), не может расщепляться полем лигандов. Таким образом, переходы из  ${}^5\text{D}_0$  к различным  $\Gamma_4$ -состояниям обычно хорошо разделяются, а переходы к многочисленным  $J$ -состояниям часто хорошо разрешимы. Интерпретация спектров флюоресценции комплексов  $\text{Eu}$  с точки зрения симметрии согласуется с молекулярной структурой комплексов [6—8].

Исследование спектров флюоресценции 33-х хелатных комплексов (пиперидиновые производные тетракис-1,3-дикетонатов р.з.э. [9]) обнаруживает, что все восемь атомов кислорода 1,3-дикетона непосредственно связаны с р.з.э. с доэктаэдрическим пространственным упорядочением, что подтверждается сопоставлением наблюдаемых спектров флюоресценции и возможной симметрией иона в изученных комплексах различного состава. Нефелоксический эффект в комплексах  $\beta$ -дикетонатов [3] показывает, что участие  $4f$ -орбиталей в химической связи растет с увеличением атомного номера р.з.э.

В хелатных соединениях р.з.э. с  $\beta$ -дикетонами и другими органическими лигандами люминесценция наблюдается лишь при условии, что резонансный уровень р.з.э. лежит ниже триплетного уровня органической части молекулы (внутримолекулярный перенос энергии электронного возбуждения). Например, люминесценция комплекса  $\text{Yb}$  с фталоцианином не была обнаружена [10], в связи с чем был сделан вывод, что триплетный уровень фталоцианинового кольца расположен ниже резонансного уровня  ${}^2\text{F}_{5/2}$  иттербия ( $10300 \text{ см}^{-1}$ ). Последнее подтверждено экспериментально [10]. Напротив, триплетный уровень металлокомплексов ТБП расположен около  $125000 \text{ см}^{-1}$  [11], то есть выше уровня  ${}^2\text{F}_{5/2} \text{Yb}^{3+}$  и, следовательно, подобные комплексы являются удобными объектами исследования внутримолекулярной миграции энергии в металлопорфириновой системе. Флюоресцентный спектр дает ценную информацию о к.ч., природе связи и симметрии лантаноидных комплексов. Ион  $\text{Yb}^{3+}$  имеет всего один мультиплетный терм  ${}^2\text{F}$ , принадлежащий  $4f$ -электронам; вследствие спин-орбитального взаимодействия компоненты этого терма  ${}^2\text{F}_{5/2}$

и  ${}^2\text{F}_{7/2}$  оказывается далеко отстоящим, что и дает характерные для  $\text{Yb}^{3+}$  переходы в ближней инфракрасной области спектра (внутримультиплетные переходы).

В соответствии с числом шарковских подуровней уровня  ${}^2\text{F}_{5/2}$  в низкотемпературных спектрах комплексов иттербия с ТБП наблюдается четыре полосы: при  $77^\circ \text{K}$  в возбужденном состоянии заселенным оказывается только нижний подуровень и испускание происходит с этого подуровня на четыре подуровня основного состояния. Расстояние между последними значительно отличается от аналогичных комплексов  $\beta$ -дикетонатов [12], но для растворов в пиридине и хинолине это различие много меньше, что связывают [13] с симметрией окружения  $\text{Yb}^{3+}$ , а не с силой связи иона с лигандами. При присоединении к комплексу дополнительного лиганда (пиридина или хинолина) симметрия ближайшего окружения иона приближается к октаэдрической, как у  $\beta$ -дикетонатов, а сила связи иона с кольцом не должна существенно измениться.

Возможный механизм передачи энергии возбуждения на синглетные или триплетные уровни  $\text{Tb}^{3+}$  и  $\text{Eu}^{3+}$  может быть использован при анализе взаимодействий нуклеиновых и других кислот с металлами и оценке конформационных изменений [14, 15]. Повышение триплетного уровня при комплексообразовании приводит к уменьшению франк-кондоновского интеграла наложения между низкоэнергетическими колебательными уровнями начального состояния и высокоэнергетическими колебательными уровнями конечного состояния.

$\alpha$ -модификация тетракис-добензоилметанатоевропиата пиперидиния [16] имеет во флуоресцентном спектре в области перехода  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  три линии, что может свидетельствовать о симметрии  $\text{S}_4$  ближайшего окружения иона  $\text{Eu}^{3+}$ .  $\beta$ -модификация имеет в этой же области спектра две линии, и симметрия внутренней сферы иона  $\text{Eu}^{3+}$  должна быть  $\text{D}_{2d}$ . Люминесцентные спектры модификаций в области перехода  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  различаются только интервалом между двумя линиями;  $\alpha$ -модификация имеет две

линии  $6123$  и  $6130 \text{ \AA}$ ,  $\beta$ -модификация —  $6113$  и  $6135 \text{ \AA}$ . По мнению [17], эти различия спектров могут свидетельствовать о переходе  $\text{D}_{2d} \rightarrow \text{C}_{4v}$  или даже  $\text{D}_{2d} \rightarrow \text{S}_4$ , если третий пик очень слаб. По данным [7], такое расщепление линий спектра свидетельствует о симметрии ближайшего окружения  $\text{C}_{4v}$  или  $\text{C}_4$  у иона  $\text{Eu}^{3+}$  в  $\alpha$ -форме, и симметрии  $\text{C}_{2v}$  в  $\beta$ -форме; спектры обеих форм в растворе неразличимы. Предполагают также, что наблюдаемые различия связаны с изменением величин зарядов на атомах ближайшего окружения  $\text{Eu}^{3+}$ , возникающим из-за при-

соединения к одному из атомов кислорода, окружающих ион  $\text{Eu}^{3+}$ , протона кислоты. При этом, симметрия электростатического поля должна быть более низкой у  $\beta$ -формы, чем у  $\alpha$ -, что приводит в соответствие данные [17, 18].

К настоящему времени проведены спектроскопические исследования большого количества комплексов  $\text{Eu}$ ,  $\text{Tb}$  и  $\text{Gd}$  с различными лигандами [19, 20]:  $\text{Eu}(\text{TТА})_4\text{П}$ ,  $\text{Eu}(\text{БТФА})_4\text{И}$ ,  $\text{Eu}(\text{орто-С1-5БТФА})\text{Пирр}$ ,  $\text{Eu}(\text{ДБМ})_4\text{П}$ ,  $\text{Eu}(\text{БТФА})_4\text{И}$ ,  $\text{Tb}(\text{ДМА})_4\text{П}$ ,  $\text{Eu}(\text{ДФДБМ})$ ,  $\text{Eu}(\text{ДФДБМ})_4\text{П}$  и др., где ТТА — теноилтрифторацетон, БТФА — бензоилтрифторацетон, ДБМ — дибензоилметан, П — пиперидин, И — имидазол, Пирр — пирролидин, ДМА — диметиламин, ДФДБМ — декафтордибензоилметан. Растворы комплексов в ацетоне и толуоле обладают достаточно высоким выходом люминесценции при комнатной температуре и имеют довольно высокие коэффициенты усиления вынужденного излучения для  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ -перехода. Интересно, что максимум полосы  ${}^7\text{F}_2 \rightarrow {}^5\text{D}_0$  раствора  $\text{Eu}(\text{ДФДБМ})_3$  в толуоле совпадает с максимумом полос поглощения растворов четырехлигандных комплексов, что, возможно, связано с тем, что толуол (в отличие от ацетона) не координирует  $\text{Eu}^{3+}$  и не может входить в комплекс в качестве недостающего лиганда.

На основании анализа расщепления в спектрах сделаны некоторые выводы о симметрии внутрикристаллического поля трехлигандных комплексов  $\text{Eu}(\text{AA})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , где АА — ацетилацетон,  $n=0-3$  и четырехлигандного комплекса  $\text{Eu}(\text{AA})_4$ . Если внутрикристаллическое поле обладает осью симметрии третьего порядка,  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ -переход состоит из трех линий, а  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  — из двух компонент с соотношением интенсивностей 2:1 (внутренняя координационная сфера — октаэдр с осью симметрии  $\text{D}_3$ ).

При более низкой симметрии переход  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  расщепляется на три компоненты приблизительно равной интенсивности и имеется слабый  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ -переход. Последнее обнаружено в спектрах  $\text{Eu}(\text{AA})_3$  и  $\text{Eu}(\text{AA})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ : комплексы имеют одинаковую внутреннюю координационную сферу, обладающую симметрией  $\text{C}_3$  и представляющую собой искаженный октаэдр. Молекула воды не связана с ц.и., который окружен шестью атомами кислорода. В случае ди- и тригидратов трис- и тетраакис-ацетилацетонатов  $\text{Eu}^{3+}$  в спектре  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  — переход расщеплен на три компонента, а  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  — на пять компонент: кубическое окружение из восьми атомов кислорода искажено до тетрагональной антипризмы с осью симметрии  $\text{C}_2$ . Молекулы воды связываются через атомы кислорода с ц.и. и играют роль в образовании внутренней сферы.

Степень гидратации оказывает существенное влияние на ин-

тенсивность, ширину, штарковское расщепление полос люминесценции иона европия в хелатных комплексах.

Комплексные соединения р.з.э. с азометинами, являющимися производными салицилового альдегида и этилендиамина, и в особенности хорошо изученные комплексы состава  $\text{Eu}_2\text{L}_3$ , где  $\text{L} = \text{N}$ ,  $\text{N}'$ -бис (салицилальдегид)этилендиамин (БСАЭД), и  $\text{Eu}(\text{БСАЭД})_3$ ,  $\text{Eu}(\text{БСАЭД})\text{NO}_3$  [21] имеют очень малый квантовый выход люминесценции при комнатной температуре, что говорит о наличии воды или о протонировании кислорода или азота в первой координационной сфере комплексов. Сравнительно небольшое расщепление  ${}^7\text{F}_1$  и  ${}^7\text{F}_2$  уровней в комплексах свидетельствует о симметричном расположении заряженных атомов лигандов. Возможно, что кислород азометинов имеет инверсионную симметрию, ассимметрично расположены только нитратогруппы. Действительно, в спектрах растворов этих комплексов в ДМСО, когда нитратогруппы заведомо вытесняются из первой координационной сферы и  $\text{Eu}^{3+}$  координирует только одну молекулу азометина и молекулы растворителя, расщепление  ${}^7\text{F}_1$  уровня достигает  $400 \text{ см}^{-1}$ . Кроме того, среди электронно-колебательных полос, связанных с  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$  переходом, имеется наиболее интенсивная полоса, соответствующая симметричным деформационным колебаниям бидентатно координированной нитратогруппы в области  $737 \text{ см}^{-1}$ . Спектры люминесценции и комбинационного рассеяния комплекса европия с БСАЭД, полученного при четырехкратном избытке лиганда при рН 4-6, показывают, что нитратогруппы не содержатся в первой координационной сфере европия. Частоты переходов  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$  и  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  имеют аномально большой высокочастотный сдвиг, что связывают с различной поляризуемостью атомов кислорода в первой координационной сфере европия, например за счет координации металлом протонированных оксигрупп, участвующих во внутримолекулярной водородной связи с атомом азометина [22].

Установлена [23] связь между вероятностью переноса энергии ( $k_p$ ) и степенью перекрытия орбиталей ароматических кетонов и ионов р.з.э. Наибольшей способностью к комплексообразованию обладают ионы  $\text{Ce}$ ,  $\text{Pr}$ ,  $\text{Nd}$ ,  $\text{Eu}$ .

Вероятность переноса энергии для бензофенона, ацетофенона и  $\gamma$ -бензоилпиридина [23] является отражением сходных изменений их способности к комплексообразованию, а различия вызваны различиями в донорно-акцепторных свойствах кетонов и интегралах перекрытия спектров. По теории [24], вероятность обменно-резонансного переноса пропорциональна перекрытию нижней незанятой орбитали донора и  $i$ -орбиталей акцептора. Так как ион р.з.э. и кетон координируются через кислород  $\text{C}=\text{O}$  груп-

ны, то при локализации электронного возбуждения на C=O группе перекрывание электронных оболочек возбужденного кетона и иона р.з.э. значительно больше, чем перекрывание для кетонов, электронное возбуждение которых размазано по кольцу. Четко выявившееся увеличение  $k_n$  для кетонов с  ${}^3G(p, \pi^*)$  по сравнению с кетонами с уровнями  ${}^3G(p, \pi^*)$  является наглядным подтверждением роли перекрытия электронных оболочек возбужденного кетона и иона р.з.э. в переносе энергии.

**Механизм переноса энергии между органическими лигандами и ионами р.з.э. в растворе.** Безызлучательный перенос энергии между органическими молекулами и ионами р.з.э. в растворах обстоятельно рассмотрен в обзорах [25, 26]. В случае ионов р.з.э. (и в отличие от ионов переходных металлов) обмен с растворителем осуществляется достаточно быстро, так что в процессах люминесценции и переносе энергии от ионов р.з.э. и на них наблюдается картина, усредненная за время жизни их возбужденного состояния.

Длительное время было распространено мнение об отсутствии тушения флюоресценции органических соединений ионами р.з.э. Затем ряд исследователей и, в частности Ермолаев и Шахвердов обнаружили, что флюоресценция ряда красителей и ароматических углеводородов в растворах сильно тушится ионами р.з.э., если спектры их флюоресценции перекрываются с наиболее интенсивными полосами поглощения этих ионов. Зависимость величины тушения флюоресценции  $q_0/q$  от концентрации ионов р.з.э. оказалась линейной. Пропорциональность константы скорости тушения интегралу перекрытия спектров ( $\int p$ ) указывает на то, что основным механизмом тушения является индуктивно-резонансный диполь-дипольный (dd) перенос энергии, осуществляющийся по реакции



В соответствии с [25] здесь D, A,  $Ln^{3+}$  и  $D^*$ ,  $A^*$ ,  $(Ln^{3+})^*$  обозначают молекулу донора энергии, акцептора энергии или иона р.з.э. в основном в нижнем возбужденном состоянии.

Указанное предположение было подтверждено наблюдением сенсibilизированной органическими соединениями люминесценции  $Nd^{3+}$  в  $POCl_3 + SnCl_4$ . Опыты по фотовозбуждению изученных систем также показали, что указанное тушение флюоресценции органических молекул не связано с индуцированным переходом их в триплетное состояние в присутствии парамагнитных тяжелых ионов металлов [27].

В работах Ермолаева и Шахвердова также был изучен безызлучательный перенос энергии от возбужденных ионов р.з.э.

( $Eu^{3+}$ ,  $Tb^{3+}$ ) к красителям в твердых и жидких растворах для случаев, когда спектры люминесценции  $Eu^{3+}$  и  $Tb^{3+}$  перекрывались с интенсивными полосами поглощения красителей. Добавление красителей (анионных и катионных) в твердые растворы, содержащие  $Eu^{3+}$ , приводит к уменьшению выхода и сокращению  $\tau$ -времени люминесценции этого иона. Тушение сопровождается возникновением сенсibilизированной флюоресценции красителей. Было показано, что тушение обусловлено индуктивно-резонансным диполь-дипольным переносом энергии. В соответствии с теорией Ферстера — Галанина величина относительного сокращения  $\tau$  была меньше, чем величина относительного падения выхода люминесценции. Рассчитанные зависимости эффективности тушения люминесценции  $Eu^{3+}$  от концентрации акцепторов и закон затухания люминесценции для диполь-дипольного переноса энергии хорошо совпали с экспериментальными.

В ряде растворителей ионы р.з.э. и красители существуют в виде заряженных ионов. В этом случае на скорость безызлучательного переноса энергии влияют также силы электростатического взаимодействия между донором и акцептором. Сравнение экспериментальных результатов с теоретическими расчетами по теории Бодунова [28], учитывающей влияние электростатических взаимодействий между ионами на диполь-дипольный перенос энергии, показало некоторое различие в абсолютных значениях  $k_n$ , определяющих эффективность переноса энергии.

Перенос энергии с участием ионов р.з.э. на триплетный уровень органических молекул и от него осуществляется по обменно-резонансному механизму [29]. Изучение этого типа переноса энергии оказалось весьма плодотворным для исследования комплексообразования в растворах.

Так, в работах ряда авторов [25—27] было показано, что константа скорости межмолекулярного переноса энергии от ароматических кетонов к ионам р.з.э. определяется не физическим процессом переноса энергии, а химическим процессом внедрения молекулы триплетного кетона в первую координационную сферу иона р.з.э. и эта скорость заметно изменяется в ряду лантаноидов. В работе [19] табулированы значения  $k_n$  для процесса переноса энергии от ионов р.з.э. к различным ароматическим молекулам. Из этих данных следует, что 1)  $k_n$  много ниже константы скорости диффузии; 2)  $k_n$  для переноса на молекулы, имеющие заместители, способные вступать с р.з.э. в координационную связь, на порядок — два больше, чем на молекулы незамещенных ароматических углеводородов. Таким образом, метод переноса энергии имеет большие возможности для исследования равновесных и динамических процессов комплексообразования.

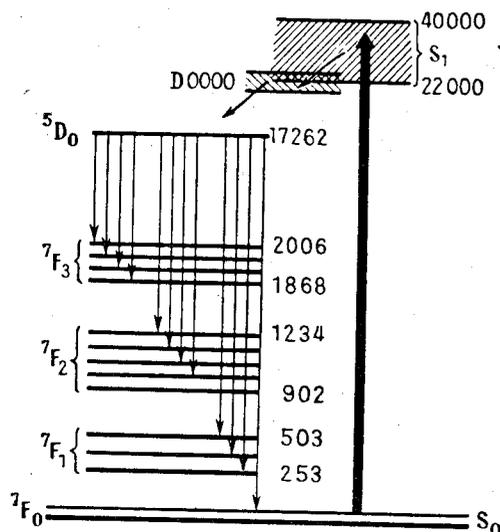


Рис. 12.1. Уровни энергий и переходы в лазерной системе бензоилацетонате европия. Длины волн переходов в Å, положение уровней — в см<sup>-1</sup>

иона, используются как полосы усиления.

Безызлучательный переход от возбужденного состояния лиганда к возбужденному состоянию ц. и. носит характер внутримолекулярного переноса энергии.

Для определения путей передачи возбуждения от лиганда к р.з.э. исследовалась кинетика люминесценции β-дикетонатов. Оказалось, что скорость разгорания люминесценции с <sup>5</sup>D<sub>0</sub>-уровня Eu<sup>3+</sup> в β-дикетонатах совпадает со скоростью затухания люминесценции с <sup>5</sup>D<sub>1</sub>-уровня, а скорость передачи возбуждения от лигандов зависит от положения триплетных уровней лигандов. Сенсбилизация люминесценции р.з.и. наблюдается лишь в случае, когда метастабильный (триплетный) уровень лиганда находится выше уровней р.з.и. при переходах, с которых наблюдается люминесценция.

Хотя к настоящему времени проведены спектроскопические исследования многих комплексов р.з.э. с β-дикетонами, генерация получена на небольшом числе соединений.

Наиболее низкие пороги генерации были получены на хелатах с фторзамещенными по метильной группе лигандами.

Сопоставляя параметры перфтордибензоилметанатов евро-

разования молекул с ионами р.з.э. в растворах. Лазерные системы на основе р.з.э. В качестве примера на рисунке 12.1 приведена схема лазерной системы на хелатных соединениях р.з.э. — бензоилацетонате европия.

В этом комплексе из-за слабого участия в связи электронов центрального иона можно приближенно выделить две подсистемы уровней — одну для лигандов, другую — для ц. и. Широкая полоса поглощения в бензоилацетонате, служит накачкой, а узкие полосы люминесценции, вызванные интеркомбинационными переходами между уровнями редкоземельного

Таблица 12.1

Флуоресцентные характеристики некоторых хелатов европия

Соединение	Растворитель	τ, мксек	τ <sub>0</sub> , мксек	q (°D <sub>0</sub> )	q <sub>L</sub>	Q
Eu(БА) <sub>4</sub> Π	ацетон	229	—	—	0,054	—
Eu(ДФДБМ) <sub>4</sub> Π	ацетон	502	1250	0,40	0,36	0,90
	толуол	215	1030	0,21	—	—
Eu(ДФДБМ) <sub>3</sub>	ацетон	270	950	0,28	0,23	0,82
	толуол	170	1070	0,16	—	—
Eu(ДБМ) <sub>3</sub>	ацетон	—	—	—	0,006	—
	толуол	66	560	0,12	0,005	0,042
Eu(ТТА) <sub>3</sub>	ацетон	550	670	0,82	0,43	0,52
	толуол	370	440	0,84	0,13	0,15

Здесь: τ — длительность люминесценции;

τ<sub>0</sub> — излучательное время жизни (τ<sub>0</sub> =  $\frac{1}{A}$ ) перехода <sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>4</sup>F<sub>2</sub> (A —

коэффициент Эйнштейна);

q(<sup>5</sup>D<sub>0</sub>) — квантовый выход люминесценции;

q<sub>L</sub> — отношение числа квантов люминесценции к числу квантов возбуждающего света, поглощаемых лигандом;

Q — квантовая эффективность переноса от лиганда к уровню <sup>5</sup>D<sub>0</sub> иона европия.

пия (табл. 12.1) [30] с параметрами их незамещенного аналога Eu(ДБМ)<sub>3</sub>, а также с параметрами одного из лучших лазерных хелатов — Eu(ТТА)<sub>4</sub>Π, можно заметить, что q<sub>L</sub>(ДФ) — q<sub>L</sub>(ДБМ) возросло почти в 50 раз, тогда как q(<sup>5</sup>D<sub>0</sub>) возросло в несколько раз. В то же время эффективность переноса возбуждения от лиганда на <sup>5</sup>D<sub>0</sub> уровень Ln<sup>3+</sup> значительно выше, чем в других хелатах. Можно сделать вывод, что растворы Eu(ДФДБМ)<sub>4</sub>Π в ацетоне и толуоле обладают достаточно высоким выходом люминесценции при комнатной температуре и имеют довольно высокие коэффициенты усиления вынужденного излучения для <sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>2</sub> перехода, что позволяет использовать их в качестве активной среды жидкостного лазера.

Оценка применимости того или иного раствора хелата в качестве рабочего вещества ОКГ не исчерпывается анализом его спектральных характеристик. Так, оптическая однородность раствора достигается довольно легко, однако в ряде случаев используемый растворитель должен стекловаться при низких температурах, быть прозрачным в области длинноволновой накачки и излучения и обеспечивать высокую растворимость хелата.

Наиболее часто в ОКГ на хелатах употребляется смесь этилового и метилового спиртов [31], иногда к ней добавляется DMFA. При комнатной температуре хорошие результаты получаются с растворами в ацетонитриле.

С точки зрения электронного возбуждения  $\beta$ -дикетонаты р.з.э. являются двумя взаимодействующими системами электронов: после возбуждения лиганда и передачи возбуждения р.з.и. лиганд снова может возбуждаться с поглощением фотонов накачки. При взаимном возбуждении лиганда и иона р.з.э. большая часть энергии возбуждения рассеивается. В результате невозможно добиться просветления раствора, а, следовательно, однородности оптической накачки больших объемов раствора хелата европия, что ограничивает выходную мощность лазера на таких хелатах. По-видимому, хелаты европия больше всего подходят для создания активированных волокон, при возбуждении которых достаточно ограничиться оптической накачкой тонкого слоя рабочего вещества.

Нельзя считать, что хелаты обладают оптимальными для ОКГ свойствами. Чрезвычайно высокий коэффициент поглощения приводит к необходимости работать с высоким уровнем энергии накачки и в то же время с тонкими слоями вещества, не дающими значительных мощностей генерации.

В настоящее время проводятся исследования в направлении синтеза хелатов с более низкими коэффициентами поглощения лигандов и с большей эффективностью передачи энергии от лиганда к р.з.и., исследуются растворители, обеспечивающие высокий выход люминесценции. Многочисленные публикации показывают, что возможности расширения круга генерируемых хелатов далеко не исчерпаны.

С точки зрения структуры комплексных соединений в системах, используемых в лазерной технике, не удивителен факт, что наиболее эффективными люминесцирующими системами оказались системы на неорганических растворителях типа  $\text{Nd}^{3+}$  —  $\text{SeOCl}_2$  — апротонная кислота, поскольку в лазерном растворе находится или совсем мало легких атомов, обладающих высокой энергией колебания связи, например атомов водорода, или, во всяком случае, эти атомы не должны быть непосредственно связаны химической связью с атомами, координирующими с р.з.э. В противном случае это способствует утечке энергии при безызлучательных переходах.

Наименьшее расстояние между возбужденными уровнями р.з.э. для  $\text{Nd}^{3+}$  ( ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ ),  $\text{Eu}^{3+}$  ( ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_6$ ),  $\text{Tb}^{3+}$  ( ${}^5D_4 \rightarrow {}^5F_5$ ) соответственно составляет 5500, 12500, 18300  $\text{см}^{-1}$ , в то время как энергия колебаний связей для фосфорила, тетрахлорида олова и пентафторида сурьмы значительно меньше. Что же касается валентных колебаний связей  $\text{O}-\text{H}$  и  $\text{C}-\text{H}$ , то они по своей величине ближе к энергии перепадов между возбужденными уровнями в ионах р.з.э.

Открытие жидких люминесцентных и генерируемых систем на тяжелых атомах в неорганических растворителях позволяет надеяться на быстрое развитие и применение этих систем в качестве оптических квантовых генераторов. К настоящему времени эффект генерации в растворах получен на четырех р.з.э.:  $\text{Eu}$ ,  $\text{Nd}$ ,  $\text{Tb}$  и  $\text{Gd}$ .

Генерирующие системы, полученные на основе этих р.з.э., следует разделить по типу «работы» лазеров. Системы, приготовленные на  $\text{Eu}$ ,  $\text{Tb}$ ,  $\text{Gd}$ , действуют по «шестиуровневой» схеме с передачей поглощенной энергии накачки от лиганда к иону р.з.э. Система, приготовленная на  $\text{Nd}$ , имеет «четырёхуровневую» схему лазерного действия (рис. 12.2).

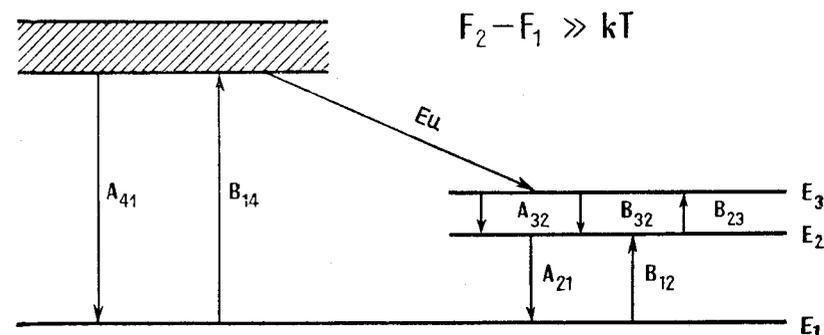


Рис. 12.2. «Четырёхуровневая» схема лазерного действия

На рис. 12.3 приведены основные лазерные переходы для ионов  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ , определенные для жидких систем. Для  $\text{Gd}^{3+}$  эти переходы не разделены, и можно лишь предполагать, что эти переходы будут аналогичны лазерным переходам в генерирующих стеклах.

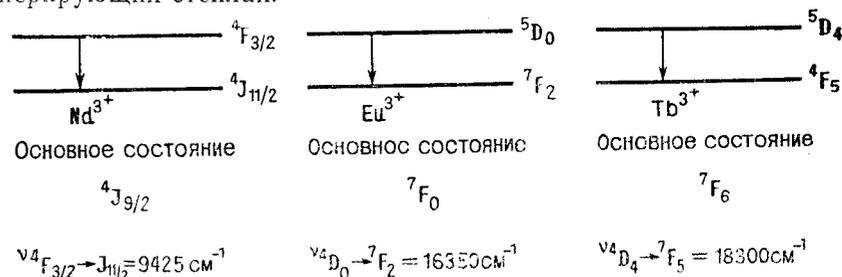


Рис. 12.3. Основные лазерные переходы для ионов  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  в жидких ОКГ

Основные требования к растворителям в жидкой активной среде сформулированы в [32].

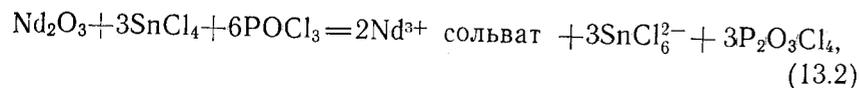
Наиболее эффективными в качестве ОКГ являются системы, в которых ионы р.з.э. находились бы в окружении кислородных лигандов и молекул растворителя, образующих структурный каркас со связями низкой частоты.

К числу первых жидких генерирующих систем на основе неорганических соединений следует отнести растворы на основе хлорокиси селена и хлорокиси фосфора, лучше всего отвечающие этим требованиям. Интерес к указанным растворам вызван тем, что в этих средах р.з.э. люминесцирует гораздо интенсивнее, чем в водных и органических растворах. Так, квантовый выход люминесценции неодима в апротонных растворах на основе  $\text{POCl}_3$  и  $\text{SeOCl}_2$  примерно в  $10^4$  раз больше, чем в водных растворах.

Систематические исследования, проведенные группой авторов [32, 33], дают основание полагать, что жидкие лазеры на  $\text{POCl}_3$  более эффективны, чем системы, приготовленные на хлорокиси селена.

Соединения р.з.э. очень слабо растворяются в упомянутых растворителях в отсутствие кислот. Хорошая растворимость солей р.з.э. достигается лишь в бинарных системах типа растворитель—апротонная кислота. При этом апротонные кислоты играют роль акцепторных молекул.

Результаты проведенных исследований [32] показывают, что растворимость окислов р.з.э. в системе хлорное олово-хлорокись фосфора в общем случае возрастает при добавлении  $\text{SnCl}_4$  по сравнению с растворимостью в индивидуальных веществах. В качестве апротонных кислот используются  $\text{SnI}_4$ ,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{SbCl}_5$ ,  $\text{ZrI}_4$ ,  $\text{AlBr}_3$ ,  $\text{VBr}_3$  и другие. Схематически уравнение химической реакции, происходящей в такой системе, можно представить следующим образом:



то есть это типично ионная система. Здесь  $\text{Nd}^{3+}$  сольват является сольватированным ионом неодима, окруженным несколькими молекулами  $\text{POCl}_3$ . Подтверждение существования прочной сольватной оболочки можно найти в работе [34], в которой показано наличие переноса энергии между ионами р.з.э. в  $\text{POCl}_3$ — $\text{SnCl}_4$ . Апротонные кислоты в генерирующей системе играют существенную роль для повышения эффективности лю-

минесценции. Они не только повышают растворимость неодима (в случае перхлоратов растворимость велика и в отсутствие апротонных кислот [35]), но при добавлении небольших количеств апротонных кислот в систему  $\text{POCl}_3$ — $\text{Nd}(\text{ClO}_4)_3$  люминесценция возрастает скачком в пять раз. Повышение эффективности люминесценции объясняется ассоциацией анионов хлора апротонной кислотой.

В лазерных жидкостях на основе бинарного растворителя  $\text{POCl}_3$ — $\text{SnCl}_4$  наблюдается неактивное поглощение в области 0,3—0,8 мкм, которое обусловлено загрязнением исходных материалов, несоблюдением оптимального технологического режима при изготовлении лазерных растворов. Поглощение такого характера появляется также при длительном облучении лазерной жидкости светом ламп накачки. Неактивное поглощение в области 0,3—0,8 мкм уменьшается при обработке лазерной жидкости окислителем [36]. Причем из использованных окислителей наиболее подходящим оказался  $\text{KClO}_3$ , поскольку он дает хорошие результаты по осветлению активной жидкости, по увеличению времени затухания люминесценции и не вносит нежелательных побочных изменений в лазерные жидкости.

Применение и разработка способа сольвоотермального растворения соединений редкоземельных элементов в апротонных системах позволили с успехом решить ряд синтетических задач при создании новых систем. Метод растворимости позволил проследить за рядом химических процессов, происходящих в апротонных системах, и оценить существенные различия в растворимости отдельных соединений р.з.э. В частности, растворимость соединений  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  иттриевой группы в среднем на порядок меньше, чем цериевой группы. Изучение спектроскопических свойств центров свечения неодима в системе неодим—хлорное олово—хлорокись фосфора позволяет получить ряд подтверждений о комплексообразовании и о характере взаимодействия ионов р.з.э. с молекулами ближайшего окружения. При исследовании электронных спектров люминесценции в растворах  $\text{POCl}_3$ — $\text{SnCl}_4$  при температурах 300,77 и 4,2° К наблюдали сужение некоторых линий, но положение максимумов спектральных линий в области 900 нм сохраняется таким, как в спектрах люминесценции неодима при 300° К. Такая же картина наблюдается и в других полосах люминесценции  $\text{Nd}^{3+}$ —1,06 и 1,4 мкм; спектры становятся более структурированными, а положение максимумов линий сохраняется. Тот факт, что спектр люминесценции неодима в замороженном растворе соответствует спектру при 300° К и имеет различную ширину линий при одной и той же температуре, объясняется образованием комплексных

соединений в системе  $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{—SnCl}_4\text{—POCl}_3$ . В люминесцирующем растворе ион неодима окружен вполне определенной сольватной оболочкой растворителя, которая состоит из молекул  $\text{POCl}_3$ , координированных с неодимом, по-видимому, через атом кислорода. Поэтому в растворе образуются центры свечения «неодим—ближайшее окружение» единообразной структуры, которая и определяет относительные интенсивности и положение линий в спектре  $\text{Nd}^{3+}$ . В результате взаимодействия образованного комплекса с тепловыми колебаниями и за счет диффузионного движения в жидкости вид спектра претерпевает изменения, которые состоят в уширении спектральных линий.

Таким образом, описанные свойства спектров поглощения и люминесценции неодима в растворах  $\text{SnCl}_4\text{—POCl}_3$  позволяют заключить, что в люминесцирующем растворе ион неодима образует комплекс с таким ближайшим окружением активатора, который довольно слабо реагирует на широкие вариации состава и температуры раствора. Кроме того, различные ионы активатора имеют единообразное ближайшее окружение, а вся неоднородная ширина спектральных линий определяется разнородностью вне первой координационной сферы.

Исследование безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения между ионами р.з.э. в растворах окисел р.з.э.—хлорное олово—хлорокись фосфора подтверждает вышеуказанные положения о координационной природе растворов и о сольватации ионов р.з.э. молекулами растворителя. Отсутствие сенсibilизации связано с обратным переносом. Между взаимодействующими ионами, запертыми в клетке растворителя, перенос энергии осуществляется с одинаковой эффективностью от сенсibilизатора на  $\text{Nd}^{3+}$  и обратно.

Расхождение между величинами тушения ( $I_0/I_A$ ) и сокращение времени затухания ( $\tau_0/\tau_A$ ) люминесценции доноров в присутствии акцепторов можно объяснить, предположив существование в растворах окисел р.з.э.—хлорное олово—хлорокись фосфора нескольких комплексов, различающихся по окружению иона р.з.э., и образующих несколько типов люминесцирующих центров, причем эффективность безызлучательного переноса энергии для этих центров различная. Поскольку величина  $I_0/I_A$  регистрирует интегральное тушение, а  $\tau_0/\tau_A$ —в основном затухание тех центров, которые тушатся с наименьшей константой скорости, то получаем наблюдающуюся экспериментальную разницу между  $I_0/I_A$  и  $\tau_0/\tau_A$ .

Суммируя итоги исследования ближайшего окружения ионов р.з.э. в указанных растворах, можно сделать следующий вывод: в ближайшем окружении ионов р.з.э. (внутренней координаци-

онной сфере) находятся сольватирующие молекулы хлорокиси фосфора.

При изучении структуры комплексов неодима в  $\text{POCl}_3\text{—SnCl}_4$  химические соображения не позволяют выяснить детали строения центра люминесценции, в том числе такие важные, как координационное число и симметрию ближайшего окружения иона неодима. Рентгеноструктурный анализ данной системы затруднен как в жидком, так и в замороженном состоянии. Поэтому при выяснении структуры активных комплексов  $\text{Nd}$  в  $\text{POCl}_3\text{—SnCl}_4$  особое значение приобретают спектрально-люминесцентные исследования. Они дают сведения о расщеплении уровней активного иона, а эти расщепления определяются его взаимодействием с окружающими атомами. В частности, характер расщеплений и их величина существенно зависят от симметрии ближайшего окружения иона.

Для разрешения штарковской структуры спектров  $\text{Nd}^{3+}$  в  $\text{POCl}_3\text{—SnCl}_4$  необходимы спектрально-люминесцентные исследования при низких температурах. Такие исследования проводились в работе [37]. Полученные спектры дали возможность предположить, что в системе имеются два типа люминесцирующих центров. Для одного из них были определены штарковские расщепления уровней  ${}^4I_{9/2}$ ,  ${}^4F_{3/2}$  (рис. 12.4). В работе [38] также были проведены исследования спектров поглощения и люминесценции системы  $\text{POCl}_3\text{—SnCl}_4\text{—Nd}^{3+}$  при температурах 300,77 и 4,2° К в широком диапазоне концентраций лигирующего иона (2,2—8 вес %).

Исследование оптических спектров не дает ответа на вопрос: какие именно фосфорсодержащие группы ( $\text{POCl}_3$ ,  $\text{POCl}_2$  и т. п.) расположены вокруг неодима. Общим для этих групп является то, что центральный фосфор имеет в них четвертую координацию, а сама группа представляет собой искаженные тетраэдры. Исходя из этого, можно утверждать, что они ориентируются вершинами к неодиму. При этом направления  $\text{Nd—O}$  и  $\text{P—O}$  могут совпадать.

Таким образом, основной активностью комплекса люминесценции в  $\text{POCl}_3\text{—SnCl}_4\text{—Nd}^{3+}$  является антипризма, образованная восемью атомами ближайшего окружения неодима. Во второй координационной сфере находится фосфор. Межатомные расстояния в этом комплексе близки к соответствующим расстояниям в пентофосфате неодима:  $\text{Nd—O}$ , 2,4 Å;  $\text{O—O}$ —2,8... 3 Å и  $\text{O—P}$ —1,46 Å. Однако локальная симметрия окружения активного иона в люминесцирующем центре ниже, чем симметрия антипризмы  $D_{4d}$ . Расчет параметров кристаллического поля

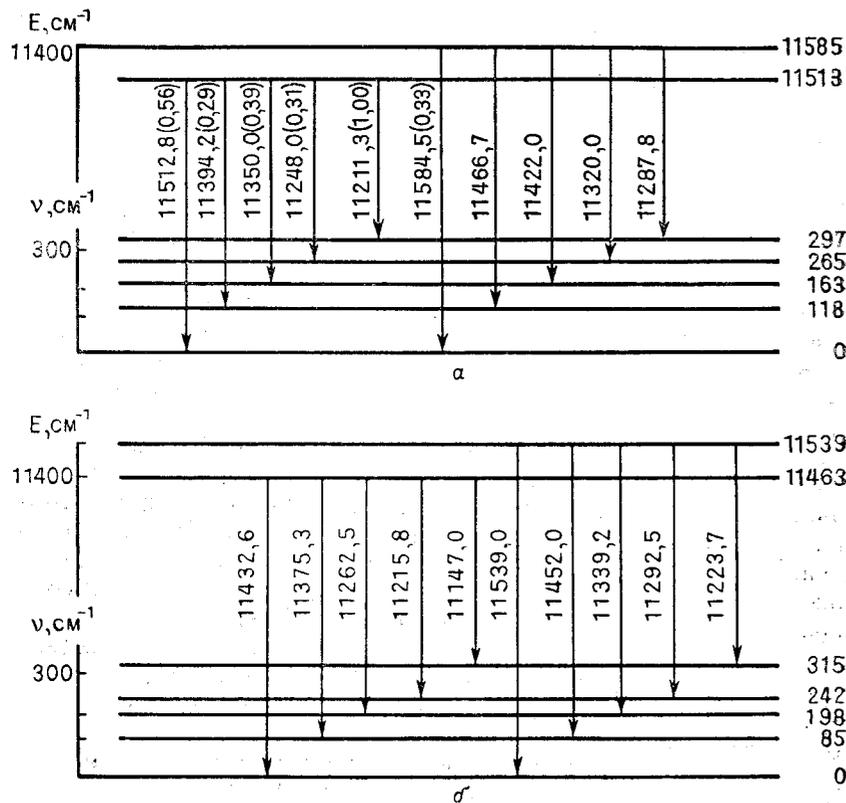


Рис. 12.4. Штарковские расщепления уровней  $4I_{9/2}^{(a)}$  и  $F_{3/2}^{(б)}$  в растворах  $POCl_3-SnCl_4-Nd_2O_3$  (в скобках указаны относительные интенсивности переходов между отдельными штарковскими подуровнями)

дал симметрию типа  $C_{2v}$ . Об этом же свидетельствует несколько большее расщепление уровня для центра люминесценции в  $POCl_3-SnCl_4-Nd^{3+}$  по сравнению с неодимом в  $NdP_5O_{14}$ . Возможно это связано с ромбическим искажением вне первой координационной сферы.

По межатомным расстояниям в активном комплексе центра люминесценции в  $POCl_3-SnCl_4-Nd^{3+}$  можно оценить его минимальный размер. Радиус третьей координационной сферы получается приблизительно 4 Å. Следовательно, наименьшее расстояние, на которое могут приблизиться без разрушения комплекса ионы неодима в активных центрах не превышает 8 Å.

Такая большая величина минимального расстояния между активными ионами может служить объяснением слабого концентрационного тушения в  $POCl_3-SnCl_4-Nd^{3+}$  [39].

Перечисленные исследования, однако, не дали четкого ответа на вопрос о роли  $SnCl_4$  (или другой льюисовой кислоты), без которого хлорид неодима не растворяется в хлорокиси фосфора.

В связи с этим особенный интерес представляет работа [40], в которой описана кристаллическая структура соединения  $[(Cl_3PO)_6Nd(\mu-O_2PCl_2)_2SnCl_4]SnCl_5 \cdot 2POCl_3$ , выделенного из лазерной жидкости  $NdCl_3-OPCl_3-SnCl_4$ . Авторами установлено, что структура состоит из комплексных катиона  $[(Cl_3PO)_6Nd(\mu-O_2PCl_2)_2SnCl_4]^+$  и аниона  $(SnCl_5)^-$ , а также двух кристаллизационных молекул  $OPCl_3$ . Катион содержит восьмичленный металлоцикл, включающий в себя атом неодима и один атом олова  $Sn(1)$ . В состав цикла входят дихлорфосфат-ионы  $O_2PCl_2$ , которые выполняют роль мостиков. Дихлорфосфат-ионы присоединяются к атому олова в цис-положении. Восьмичленный металлоцикл имеет форму искаженной ванны.  $Sn(1)$  окружен по вершинам октаэдра двумя атомами кислорода и четырьмя атомами хлора. Кроме двух групп  $\mu-O_2PCl_2$  окружение атома неодима составляет шесть молекул хлорокиси фосфора, присоединенных к атому неодима через атомы кислорода. Восемь атомов кислорода размещаются вокруг атома неодима по вершинам двухшапочной тригональной призмы. Вторым атомом олова  $Sn(2)$  входит в состав аниона  $SnCl_5^-$ . Координационный полиэдр атома  $Sn(2)$  — тригональная бипирамида. По результатам рентгеноструктурных данных описан механизм комплексообразования в системе  $NdCl_3-POCl_3-SnCl_4$ , особенно роль атомов  $Sn(1)$  и  $Sn(2)$  в образовании комплексных ионов.

Исследование растворов ионов неодима в хлорокиси фосфора при разных концентрациях неодима и хлорного олова показало, что длительность затухания люминесценции неодима в растворе  $POCl_3$  составляет 30—40 мксек и монотонно возрастает при добавлении хлорного олова и увеличении содержания его в растворах, а также при понижении концентрации самого неодима. Последнее обстоятельство показывает, что самотушение является причиной малого времени затухания люминесценции растворов неодима, в особенности в области концентраций хлорного олова. Самотушение связано с ассоциацией ионов неодима в полиядерные комплексы, причем с ростом концентрации хлорного олова степень ассоциации уменьшается. Наиболее вероятно, что в роли мостиковых ионов, связывающих ионы неодима в полимерные комплексы, выступают хлоридные ионы [41].

Положение о полиядерной ассоциации ионов неодима под-

тверждается результатами опытов по добавлению лантана в растворы неодима. Добавление приводит к резкому возрастанию  $\tau$  неодима в растворах с небольшой концентрацией хлорного олова. Структура и размер предполагаемых ассоциатов не должны меняться при добавлении La ввиду изоморфности La и Nd. Однако самотушение уменьшается вследствие увеличения среднего расстояния между взаимодействующими ионами неодима, что приводит к отмеченному возрастанию  $\tau$  неодима.

К выводу о полиядерной ассоциации приводят также результаты изучения эффективности безызлучательного переноса энергии возбуждения от неодима к самарию.

Отношение молярных концентраций хлорного олова и неодима в области интенсивного изменения оптической плотности близко к 4 и характеризует состав комплексов неодима—хлорное олово. Преобладание четырехлигандного комплекса и его сравнительная устойчивость [42] связаны, по-видимому, с координационным числом неодима и спецификой взаимодействия хлорного олова с хлорокисью фосфора.

Известно, что координационное число неодима равно 8—9. Хлорное олово образует с хлорокисью фосфора прочное соединение состава  $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{POCl}_3$ . Поэтому с восемью молекулами хлорокиси фосфора, находящимися в сольватной оболочке, связываются четыре молекулы хлорного олова, что приводит к образованию четырехлигандного устойчивого комплекса.

Стандартная апротонная люминесцентная система состоит из апротонного растворителя, соединений р.з.э. и апротонных кислот. Могут существовать и более сложные системы, содержащие большое число растворителей, соединений р.з.э. и апротонных кислот. В настоящее время появились трехкомпонентные системы растворителей, включающие в качестве растворителей  $\text{SOCl}_2$  и  $\text{CCl}_4$ . Роль каждого растворителя в смешанном бинарном растворителе  $\text{POCl}_3$ — $\text{SOCl}_2$  заметно отличается по своим донорным свойствам. Ближайшее окружение ионов р.з.э. будет построено, очевидно, из сольватирующих молекул  $\text{POCl}_3$ , а молекулы с меньшими сольватирующими свойствами ( $\text{SOCl}_2$  или  $\text{CCl}_4$ ) в основном будут влиять на макроскопические свойства системы: вязкость, диэлектрическую проницаемость и т. д.

Добавление  $\text{SOCl}_2$ ,  $\text{CCl}_4$  и некоторых других компонентов способствует также расширению области жидкого состояния и стабилизации растворов Nd при сохранении люминесцентных и генерационных характеристик. В последнее время в литературе [43] обсуждаются свойства активных растворов для жидкостных ОКГ, в которых проведена частичная замена  $\text{POCl}_3$  на  $\text{SOCl}_2$  (хлористый тионил). При 20°C  $\text{SOCl}_2$  в любом соотноше-

нии смешивается с исходным раствором, образуя маловязкую жидкость. Прозрачность смесей в ближней ИК-области сохраняется неизменной, так как частоты валентных колебаний  $\text{POCl}_3$  и  $\text{SOCl}_2$  незначительно отличаются друг от друга.

Введение 70 об.% хлористого тионила [43] снижает вязкость активного раствора на порядок. При этом люминесцентные и генерационные характеристики раствора  $\text{POCl}_3$ — $\text{SOCl}_2$ — $\text{SnCl}_4$ — $\text{Nd}^{3+}$  остаются без изменений [44]. Малая вязкость таких растворов делает их перспективными для использования в системах с циркуляцией и отводом тепла.

Экспериментально установлено, что изменяя технологию приготовления растворов с хлористым тионилем при неизменном соотношении компонентов, можно получить активные центры различной структуры. Это будет проявляться в изменении спектрально-люминесцентных свойств систем.

Интересным и важным является тот факт, что положение области генерации в пределах 1,0522—1,0567 мкм может быть задано с точностью 0,2—0,3 нм путем выбора растворов с заранее установленным соотношением концентраций активных центров различных типов [45].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Берсукер И. Б. Электронное строение и свойства координационных соединений. Л., 1966.
2. Perkins W. G., Grosby G. A. — J. Chem. Phys., 42, 407(1969).
3. Tandon S. P., Mehta P. C. — Spect. rosc. Letters, 2, 255(1969).
4. Tandon S. P., Mehta P. C. — J. Chem. Phys., 52, 4896(1970).
5. Tandon S. P., Covin R. C., Tandon K. — Spectrosc. Letters, 6, 125(1973).
6. Samelson H., Brecher C., Lempiski A. — J. Mol. Spect., 19, 349(1966).
7. Bennet M. J. e. a. — Inorg. Chem., 7 (1967).
8. Лазарев П. И., Асланов Л. А., Порай-Кошиц М. А. — ЖСХ, 14, 169(1973).
9. Joshi C., Krishna N., Pathak V. — J. Inorg. Nucl. Chem., 35, 3161(1973).
10. Гуревич М. Г., Соловьев К. Н. — ДАН. БССР, 3, 292(1961).
11. Соловьев К. М., Качура С. Ф. — Изв. АН СССР. Физика, 27, 767(1963).
12. Perkins W., Grosby G. A. — J. Chem. Phys., 4, 407(1965).
13. Качура Т. Ф. и др. — ДАН, 217, 1121(1974).
14. Formoso C. — Biochem. and Phys. Res. Commun., 53, 108(1973).
15. Tanner S. P., Thomas V. B. — J. Amer. Chem. Soc., 96, 706(1974).
16. Ильинский А. Н. и др. — ЖСХ, 13, 277(1972).
17. Bauer R., Blanc J. — J. Amer. Chem. Soc., 86, 5125(1964).
18. Хоменко В. С., Кузнецова В. И. — ЖПС, 7, 850(1967).

19. Ермолаев В. Л., Тачин В. С. — Оптика и спектроскопия, 29, 93(1970).
20. Князев В. А., Фокин Е. П. — ЖПС, 20, 818(1974).
21. Золин В. Ф. и др. — ЖПС, 21, 931(1974).
22. Соловьев В. Н., Коган В. А., Осипов О. А. — ЖНХ, 14, 2401(1969).
23. Морина В. Ф., Свешникова Е. Б. Оптика и спектроскопия, 31, 599(1971).
24. Dexter V. L. — J. Chem. Phys., 21, 836(1953).
25. Ермолаев В. Л., Свешникова Е. Б., Шахвердов Т. А. — Успехи химии, 45, 1753(1976).
26. Balzani V. e. a. — Coord. Chem., Rev., 15, 321(1975).
27. Ермолаев В. Л., Шахвердов Т. А. Оптика и спектроскопия, 26, 845(1969).
28. Бодунов Е. Н. Оптика и спектроскопия, 34, 490(1973).
29. Ермолаев В. Л., Тачин В. С. — Изв. АН СССР. Физика, 37, 514(1973).
30. Деркачева Л. Д., Перегудов Г. В. — УФН, 91, 247(1967).
31. Батяев И. М. — Успехи химии, 11, 7(1971).
32. Heller A. — J. Molec. Spectrosc., 28, 101(1968).
33. Lempiński A., Heller A. — Appl. Phys. Letters, № 3, 108(1969).
34. Антипенко Б. М. и др. Оптика и спектроскопия, 29, 335(1970).
35. Shimitshek E. J. — J. Appl. Phys., 39, 6120(1968).
36. Полуянова А. Г., Ральченко В. И. — ЖПС, 20, 1(1974).
37. Януш О. В., Карапетьянц О. Г., Мосичев В. И. — ЖПС, 20, 1(1974).
38. Андреева Т. К. и др. — Оптика и спектроскопия, 37, 297(1974).
39. Зарецкий А. И., Владимирова С. И., Кириллов Г. А. Квантовая электроника. М., вып. 5, (1974).
40. Асланов Л. А. и др. — Коорд. химия, 4, 113(1978).
41. Жаботинский М. Е., Жаворонков Н. М., Лебедев В. Г. — Вестник АН СССР, вып. 2, 52(1969).
42. Толстой М. Н., Любимов Е. И., Батяев И. М. Оптика и спектроскопия, 28, 722(1970).
43. Алексеев Н. Е. и др. — Изв. АН СССР. Неорганические материалы, 9, 239(1973).
44. Януш О. В., Карапетьянц Г. О., Мосичев В. И. — ЖПС, 4, 4(1976).
45. Каперский Л. Н., Калабушкин Ю. Г. — ЖПС, 24, 4(1976).

### Глава 13. СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ВИДИМОЙ И УЛЬТРАФИОЛЕТОВОЙ ОБЛАСТЯХ

#### Классификация состояний и расчеты спектров 4f<sup>N</sup>-конфигурации

Первыми возбужденными конфигурациями ионов р.з.э. являются 4f<sup>N-1</sup>5d и 4f<sup>N-1</sup>5g-конфигурации. Так как для их возбуждения необходимы энергии, превышающие 5—6 эВ, при изучении оптических спектров Ln<sup>3+</sup> можно рассматривать лишь переходы между уровнями 4f<sup>N</sup>-конфигурации.

Расчет спектров свободного иона Ln<sup>3+</sup> определяется гамильтонианом свободного иона  $\hat{H}_0 = \hat{H}_{\text{кул.}} + \hat{H}_{\text{спин-орбит.}} + H_1$  (13.1),

где  $\hat{H}_{\text{кул.}}$  и  $\hat{H}_{\text{спин-орбит.}}$  — операторы кулоновского и спин-орбитального взаимодействий;  $\hat{H}_1$  — операторы спин-спинового взаимодействия и взаимодействия спин — другая орбиталь.

В рамках ТКП полный гамильтониан р.з.и. можно записать как

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_{\text{кр.}}, \quad (13.2)$$

где  $\hat{H}_{\text{кр.}}$  — оператор взаимодействия с кристаллическим полем.

Взаимодействия, определяемые операторами  $H_1$  и  $H_{\text{кр.}}$ , примерно равны по порядку величины и значительно меньше кулоновского и спин-орбитального взаимодействий, что дает возможность рассчитывать спектры ионов Ln<sup>3+</sup> в приближении слабого поля методами теории возмущений [1].

Наличие кулоновского отталкивания 4f-электронов, которое описывается двухэлектронным оператором, не позволяет осуществить разделение переменных в уравнении Шредингера, описывающем поведение свободного иона. Поэтому используется известная процедура замены оператора кулоновского взаимодействия эффективным потенциальным центральным полем, действующим на каждый f-электрон со стороны ядра и всех остальных электронов (см. главу 3). Центральное потенциальное поле свободного Ln<sup>3+</sup> не снимает вырождения состояний внутри

различных электронных конфигураций. Поэтому учет влияния межэлектронного отталкивания в первом порядке теории возмущений осуществляют, выражая матричные элементы соответствующего оператора с помощью линейных комбинаций слейтеровских радиальных интегралов [2]. В этом же порядке теории возмущений учитывают спин-орбитальное взаимодействие. Для нахождения электронной структуры  $4f^N$ -конфигурации необходимо классифицировать вырождение состояния этой конфигурации. Схема Рассел-Саундерса в данном случае непригодна, так как она отличает друг от друга целый ряд состояний. Поэтому состояниям  $4f^N$ -конфигурации приходится приписывать дополнительные квантовые числа  $W, U$  [13]. Определение тонкой структуры термов  $4f^N$ -конфигурации возможно методами теории возмущений. Процедура вычисления матрицы межмолекулярного и спин-орбитального взаимодействия описана, например, в [2].

Все полученные в результате расчетов выражения матричных элементов операторов взаимодействия зависят от ряда параметров: слейтеровских интегралов, постоянной спин-орбитальной связи, параметров кристаллического поля. Эти параметры подбираются в результате сравнения теоретически вычисленных положений уровней и распределения интенсивностей переходов с экспериментальными с помощью одного из многочисленных критериев приближенных вычислений.

Приближения среднего:  $\overset{\Delta}{H}_{\text{спин-орбит.}} \ll \overset{\Delta}{H}_{\text{кр.}} \ll \overset{\Delta}{H}_{\text{кул.}}$  и сильного:  $\overset{\Delta}{H}_{\text{кр.}} \gg \overset{\Delta}{H}_{\text{кул.}}$  полей используются при описании спектров ионов с частично заполненными  $4f$ -оболочками.

В ТКП взаимодействие р.з.и. с лигандами считается чисто электростатическим, и, так как для р.з.и. справедливо приближение слабого иона,  $\overset{\Delta}{H}_{\text{кр.}}$  в полном гамильтониане (13.2) может рассматриваться как возмущение. Модель точечных зарядов имеет следующие недостатки: при ее использовании пренебрегают конечной протяженностью распределения зарядов на лигандах и перекрестием их волновых функций с  $4f$ -функциями р.з.и. Предполагается, что кристаллическое поле лигандов взаимодействует с открытой  $4f$ -оболочкой, хотя в действительности последняя экранирована заполненными  $5s$ - и  $5p$ -оболочками. Тем не менее ТКП позволяет с хорошей точностью (при среднем квадратичном отклонении порядка нескольких  $\text{см}^{-1}$ ) описывать структуру энергетических уровней р.з.и. Последнее, по-видимому, связано с тем, что большая часть различий между электростатической моделью и более точными моделями учитывается изменением параметров кристаллического поля.

Согласно Йоргенсену [4], электростатическая модель дает хорошие результаты постольку, поскольку речь идет о теоретико-групповых свойствах, общих для ТКП и мегиода МО. Когда требуется с большей точностью определить величины точечных зарядов или расстояния до них, результаты становятся менее удовлетворительными. Для учета влияния связи с лигандами на спектры р.з.э. сферически симметричное поле ц. и. необходимо заменить суммой центрального поля иона р.з.э. и поля лигандов. Центральное поле разлагают на компоненты снижающей симметрии. Первая из них сферически симметрична и учитывает расширение волновой функции электронов р.з.и., приводящее к нефелоксетическому эффекту. Компоненты более низкой симметрии дают вклад в расширение состояний иона, вырожденных в случае свободных ионов. Рассматриваемая модель приводит к выводу, что радиальные части  $\Psi$ -функций редкоземельного иона и соответствующие радиальные интегралы заметно меняются при переходе от свободных ионов к кристаллам или растворам.

Основным проявлением ковалентности в спектрах р.з.и. считается нефелоксетический эффект. В результате увеличения радиальной протяженности волновых функций  $4f$ -орбиталей, возникающего уже при пересечении пустых  $5d$ -орбиталей с заполненными орбиталями лигандов, уменьшается взаимодействие  $4f$ -электронов с собственным ядром, что приводит к уменьшению спин-орбитального взаимодействия и к низкочастотным сдвигам внутри  $4f^N$ -конфигурации. Предполагают [5], что  $5d$ -орбитали дают некоторый энергетический выигрыш при образовании связи р.з.и.—лиганд. Этот вывод, по-видимому, объясняет увеличение прочности комплексов р.з.и. с лигандами.

Энергетические структуры спектров двухзарядных р.з.э. ( $\text{Ln}^{2+}$ ) имеют свои особенности: так, электронная конфигурация ионов  $\text{Eu}^{2+}$  изоэлектронна с  $\text{Gd}^{3+}(4f^7)$ . В отличие от  $\text{Eu}^{3+}$  в оптическом спектре  $\text{Eu}^{2+}$  обычно наблюдаются интенсивные широкие полосы, связанные с разрешенными электродипольными переходами между основным состоянием конфигурации  $4f^7(^8S_{7/2})$  и состояниями смешанной  $4f^65d$ -конфигурациями. В отличие от  $\text{Eu}^{3+}$  для  $\text{Eu}^{2+}$  энергия состояний этой конфигурации весьма мала—порядка  $34500 \text{ см}^{-1}$  для свободных ионов и порядка  $24000 \text{ см}^{-1}$  в ионных кристаллах. Характер наблюдаемых спектров  $\text{Eu}^{2+}$  в различных матрицах определяется значительными расщеплениями  $5d$ -орбиталей в поле лигандов.

При изучении спектров р.з.и. в растворах особое значение имеют исследования спектров акваионов (аквакомплексов)  $\text{Ln}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_n$ . Слабое электростатическое взаимодействие центрального иона с лигандами—молекулами воды приближает ак-

ионы по своим спектроскопическим свойствам к свободным ионам. Поэтому оптические спектры актиноидов р.з.э. часто служат эталоном «свободного иона» при анализе спектров  $L_n^{3+}$  в различных соединениях.

В серии работ [2, 6, 7] с помощью спектров поглощения актиноидов  $L_n^{3+}$  найдены и рассчитаны энергии электронных уровней и вероятности переходов между ними.

Интенсивность полос 4f-4f-переходов для актиноидов невелика ( $\epsilon = 0,5-10$ ). Поглощение и количество полос, возникающих при переходе иона р.з.э. из основного состояния в возбужденное, зависят от количества 4f-электронов. Однако в случае  $Sm^{3+}$  и  $Eu^{3+}$  вследствие близости расщепленных термов основного состояния  ${}^6H_{5/2}$ ,  ${}^6H_{7/2}$  ( $Sm^{3+}$ )  ${}^7F_0$ ,  ${}^7F_1$  ( $Eu^{3+}$ ) возможен переход электронов с низкорасположенных возбужденных уровней  ${}^6H_{7/2}$  ( $1100 \text{ см}^{-1}$ ) и  ${}^7F_1$  ( $400 \text{ см}^{-1}$ ) [8]. Заселенность уровней  ${}^7F_0$  и  ${}^7F_1$  европия при  $25^\circ\text{C}$  составляет 64,7 и 29,8% от общего количества ионов соответственно. [9]. В спектрах поглощения наблюдается определенная закономерность: наличие полос поглощения в длинноволновой области у элементов начала и конца группы лантаноидов (Ce и Yb) и постепенное смещение полос в коротковолновую область у элементов, стоящих в середине группы. Ион  $Gd^{3+}$  поглощает только в ультрафиолетовой области спектра. Последнее объясняется тем, что по мере приближения к гадoliniю основной терм, с которого происходят энергетические переходы при поглощении, лежит относительно более глубоко.

Интенсивность полос поглощения измеряется силой осциллятора  $P$ , характеризующей вероятность поглощения световой энергии электроном. Сила осциллятора определяется как [10]:

$$P = \frac{2303 \text{ мс}^2}{N \pi e^2} \int \epsilon(\sigma) d\sigma = 4,32 \cdot 10^{-9} \epsilon(\sigma) d\sigma, \quad (13.3)$$

где  $\epsilon$  — молярный коэффициент поглощения при энергии  $\sigma$  ( $\text{см}^{-1}$ );  $m$ ,  $e$  — масса и заряд электрона;  $c$  — скорость света;  $N$  — число Авогадро. Согласно теории [2,6]

$$P = P_{эд} + P_{мд} + P_{эк}, \quad (13.4)$$

где  $P_{эд}$ ,  $P_{мд}$  и  $P_{эк}$  соответственно силы осцилляторов электрически-дипольных, магнитно-дипольных и электрически-квадрольных переходов.

Магнитно-дипольные и электрически-дипольные переходы внутри  $4f^N$ -конфигурации разрешены по четности. В приближении Рассела—Саундерса магнитно-дипольные переходы ограничены правилами отбора:  $\Delta J \leq 1$ ;  $L = 0$ ;  $\Delta S = 0$ ,  $\Delta l = 0$ .

В связи с этим магнитно-дипольные переходы в поглощении могут наблюдаться только при переходе из основного состояния в первое возбужденное состояние основного мультиплетта. Однако правила отбора по квантовым числам  $L$  и  $S$  будут сняты даже для свободного иона, если имеется спин-орбитальное взаимодействие.

Электрически-квадрольные переходы в приближении Рассела—Саундерса ограничены правилами отбора:  $\Delta J \leq 2$ ;  $\Delta L \leq 2$ ;  $\Delta S = 0$ . Электрически-квадрольные переходы внутри конфигурации  $4f^N$  запрещены по четности, однако слабые индуцированные электрически-дипольные переходы могут иметь место под воздействием окружающего электрического поля, смешивающим  $4f^N$ -конфигурации с конфигурациями противоположной четности  $4f^{N-1}d$ .

В соответствии с теорией Джадда [11]

$$P_{эд} = \sum_{\lambda} \tau_{\lambda} \sigma | \langle f^N S L J \| U^{(\lambda)} \| f^N S' L' J' \rangle |^2 (2J+1)^{-1}, \quad (13.5)$$

где величины, стоящие в прямых скобках, матричные элементы тензора ранга  $\lambda$  ( $\lambda = 2, 4, 6$ ), соединяющего начальные и конечные состояния с квантовыми числами  $S L J$  и  $S' L' J'$ .  $\sigma$  — энергия перехода;  $\tau_{\lambda}$  — величины, относящиеся к радиальным волновым функциям состояний, показателю преломления среды и параметрам поля лигандов, характеризующих окружение иона р.з.э.

«Сверхчувствительные» переходы. При изменении окружения р.з.и. значительное увеличение сил осцилляторов  $P_{эд}$  наблюдается лишь для некоторых полос поглощения, соответствующих 4f-4f-переходам. Ответственные за возникновение таких полос переходы называются сверхчувствительными переходами (СЧП). Из таблицы 13.1 [12] видно, что для СЧП наблюдается квантово-механическое правило  $|\Delta J| \leq 2$ . Силы осцилляторов  $P_{эд}$  прямо пропорциональны параметру  $\tau_2$ , для несверхчувствительных переходов  $P_{эд}$  не изменяется при изменении  $\tau_2$ . Параметр  $\tau_2$  может быть принят как величина, характеризующая силу поля окружения иона р.з.э., ответственную за интенсивность СЧП. Если принять, что сила осцилляторов полос поглощения с матричным элементом  $U^{(2)} = 0$ , соответствующих несверхчувствительным переходам, не изменяется с изменением окружения, а наблюдаемые различия  $P_{эд}$  в разных средах объясняются различием в технике эксперимента, можно определить параметр  $\tau_2$  из соотношения площадей под полосами поглощения, пропорциональных  $P_{эд}$ , для двух переходов — сверхчувствительного ( $P_1$ ) и обычного ( $P_2$ ).

Полосы поглощения ионов лантаноидов, чувствительные к изменению окружения

Ион	Сверхчувствительный переход	$\sigma$ , см <sup>-1</sup>	$\Delta J$	$\Delta L$	$\Delta S$
Pr <sup>3+</sup>	→ <sup>3</sup> P <sub>2</sub>	22500	2	4	0
>	→ <sup>1</sup> D <sub>2</sub>	17000	2	3	1
>	→ <sup>3</sup> F <sub>2</sub>	4800	2	2	0
Nd <sup>3+</sup>	→ <sup>4</sup> G <sub>7/2</sub>	19200	1	2	0
>	→ <sup>2</sup> K <sub>13/2</sub>		2	1	1
>	→ <sup>2</sup> G <sub>7/2</sub>	17300	1	2	1
>	→ <sup>2</sup> G <sub>5/2</sub>		2	2	0
Sm <sup>3+</sup>	→ <sup>6</sup> P <sub>7/2</sub>	26600	1	4	0
>	→ <sup>4</sup> D <sub>1/2</sub>		2	3	1
>	→ <sup>4</sup> F <sub>9/2</sub>		2	2	1
>	<sup>6</sup> F <sub>1/2</sub>	6200	2	2	0
Eu <sup>3+</sup>	→ <sup>5</sup> D <sub>2</sub>	21500	2	1	1
Dy <sup>3+</sup>	→ <sup>6</sup> F <sub>11/2</sub>	7700	2	2	0
Ho	→ <sup>3</sup> H <sub>6</sub>	28000	2	1	1
>	→ <sup>5</sup> G <sub>6</sub>	22200	2	2	0
Er <sup>3+</sup>	→ <sup>4</sup> G <sub>11/2</sub>	26500	2	2	0
>	→ <sup>2</sup> H <sub>11/2</sub> , <sup>4</sup> S <sub>3/2</sub>	19200	2	1	1
Tm <sup>3+</sup>	<sup>3</sup> H <sub>6</sub> → <sup>3</sup> H <sub>4</sub>	12600	2	0	0

Таким образом, спектр поглощения данного иона р.з.э. в растворе может быть описан с помощью набора трех параметров  $\tau_4$ , зависящих от среды. Это положение было подтверждено Джаддом для аквоионов Nd<sup>3+</sup> и Er<sup>3+</sup> [11]. Карналлом, Филдом и Райнаком [7] для аквоионов р.з.э. и Карналлом, Филдом и Вайберном [10] для Pr<sup>3+</sup>, Nd<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup> и Yb<sup>3+</sup> в различных растворителях. В этих работах было замечено, что параметры  $\tau_4$  и  $\tau_6$  зависят от окружения и одного порядка величины для всех р.з.э., в то время как параметр  $\tau_2$  может изменяться значительно. По мнению авторов [10], интерпретация параметров и исследование влияния окружения на их величину—основная задача теории интенсивностей переходов в ионах р.з.э. в растворах. Сила осциллятора перехода из экспериментально наблюдаемых значений  $\int f\varepsilon(\nu)d\nu$ , где  $\varepsilon$ —десятичный молярный показатель поглощения,  $\nu$ —частота, см<sup>-1</sup> для молекул, которые могут быть аппроксимированы сферическим осциллятором,  $n$ —показатель преломления среды определяется как

$$P=4,31 \cdot 10^{-9} \times \left[ \frac{gh}{(n^2+2)^2} \right] \int \varepsilon(\nu) d\nu. \quad (13.6)$$

При расчете [13] сил осцилляторов переходов для азотно-кислых солей и комплексов Sm<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>, Dy<sup>3+</sup> с ароматическими кислотами в растворе метанола в области 17000—26000 см<sup>-1</sup> использовалась интерпретация, приведенная для аквоионов: параметры  $\tau_4$  рассчитывались по способу наименьших квадратов. Достаточно уверенно оказалось возможным определить  $\tau_4$  и  $\tau_6$  для всех рассматриваемых р.з.э., а  $\tau_2$ —только для Eu<sup>3+</sup>. Максимальные отклонения между  $P_{\text{расч.}}$  и  $P_{\text{эксп.}}$  наблюдаются у Sm<sup>3+</sup>, что связывают с принятыми упрощениями [14]. Параметры  $\tau_4$  и  $\tau_6$  изменяются под влиянием окружения в 2—3 раза, параметр  $\tau_2$ —более чем в 10 раз и имеет максимальное значение у салицилата европия, для которого, однако, не удалось определить  $\tau_4$  и  $\tau_6$ , так как коротковолновые полосы поглощения закрыты полосой переноса заряда [10].

Переходы, «сверхчувствительные» к окружению, характеризуются только изменением параметра  $\tau_2$ : переходы <sup>7</sup>F<sub>1</sub>→<sup>5</sup>D<sub>1</sub>, <sup>7</sup>F<sub>0</sub>→<sup>5</sup>D<sub>2</sub>, <sup>7</sup>F<sub>1</sub>→<sup>5</sup>D<sub>2</sub> у Eu<sup>3+</sup> с изменением среды изменяются одинаково и пропорционально  $\tau_2$ , то есть являются СЧП; ранее [15] считался сверхчувствительным только переход <sup>7</sup>F<sub>0</sub>→<sup>5</sup>D<sub>2</sub>. Действительно в ряду комплексов с ароматическими кислотами [9] интенсивность полос <sup>7</sup>F<sub>0</sub>→<sup>5</sup>D<sub>2</sub> и <sup>7</sup>F<sub>1</sub>→<sup>5</sup>D<sub>1</sub> возрастает одинаково (в 1,8 и 1,62 раза соответственно). Наибольшая интенсивность получена для салицилата тербия —  $P_{\text{эксп.}}=0,085$ . Параметр  $\tau_2$  для Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> в метаноле много больше, чем у аквоиона, в связи с чем для СЧП иона Tb<sup>3+</sup> в области 20500 см<sup>-1</sup> (<sup>7</sup>F<sub>6</sub>→<sup>5</sup>D<sub>4</sub>) можно ожидать большей зависимости от окружения, чем это наблюдалось при переходе от аквоиона к спиртовому комплексу и к комплексам с ароматическими кислотами.

Полоса поглощения Eu<sup>3+</sup>—1700 см<sup>-1</sup> (<sup>7</sup>F<sub>0</sub>→<sup>5</sup>D<sub>0</sub>) с точки зрения теории Джада запрещена правилами отбора, и переход оказывается возможным вследствие того, что квантовое число J в поле лигандов только приблизительно сохраняет свой смысл. Для раствора Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> в воде  $P_{\text{эксп.}}$  перехода <sup>7</sup>F<sub>0</sub>→<sup>5</sup>D<sub>0</sub> равно 0,0004, что в шесть раз меньше, чем у раствора Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> в метаноле. Еще больше возрастает интенсивность перехода <sup>7</sup>F<sub>0</sub>→<sup>5</sup>D<sub>0</sub>: в салицилате европия  $P_{\text{эксп.}}$  в 60 раз больше, чем у аквоиона, то есть сила поля в метаноле больше, чем в воде, а из всех исследованных [9, 16, 17] комплексов она максимальна у салицилатов р.з.э. [17]. Так как при образовании внешнесферных комплексов в отличие от внутрисферных могут наблюдаться только небольшие изменения интенсивностей переходов и отсутствует смещение полос, характер изменения интенсивностей полос поглощения комплексов р.з.э. с ароматическими кислотами пока-

зывает, что это внутрисферные комплексы, близкие по характеру связи к комплексам р.з.э. с метанолом.

Для комплексных соединений неодима с  $\beta$ -дикетонами величина  $R_{эд}$  также однозначно определяется параметром  $\tau_2$ ; между  $R_{эд}$  и  $\tau_2$  существует прямо пропорциональная зависимость. Параметры  $\tau_4$  и  $\tau_2$  не подчиняются какой-либо закономерности ( $Nd^{3+}$ ) или при переходе от одного соединения к другому изменяются незначительно ( $Er^{3+}$ ). Поэтому параметр  $\tau_2$  можно принять за основную величину в математической характеристике электрического поля лигандов, ответственного за интенсивность СЧП.

Определение силы осцилляторов полос поглощения комплексов с некоторыми  $\beta$ -дикетонами в MeOH и ДМФА и расчет параметров Джадда—Офелта показывает, что для СЧП  ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  увеличение интенсивностей полос обусловлено присутствием растворителя или лиганда и может быть сопоставлено с заметным увеличением параметра  $\tau_2$ . На основании корреляции величин параметра  $\tau_2$  с силами осциллятора СЧП можно утверждать, что сила осциллятора  $R({}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}) \sim$  равна величине  $\tau_{компл.} \times \nu_{компл.} U(2)/2J+1$ , то есть «сверхчувствительность» может быть охарактеризована параметром  $\tau_2$ , связанным с вынужденным электрическим дипольным переходом.

Интенсивность полос поглощения ионов лантаноидов соответствующих СЧП, при комплексообразовании зависит от массы и рода лиганда и возрастает с введением поправки Лоренц—Лорентца на показатель преломления: для комплексов  $Nd^{3+}$  и  $Er^{3+}$  с 8-оксихинолином (оксином) и его дигалоидпроизводными-5,7-дихлор-8-оксихинолином (ДХО), 5,7-дибром-8-оксихинолином (ДБО), 5-хлор-7-иод-8-оксихинолином (ХИО) и 5,7-диод-8-оксихинолином (ДИО) с увеличением массы лигандов интенсивность возрастает для обоих элементов в наибольшей степени при переходе от оксина к ДХО (в 2 раза), а затем менее интенсивно. По силе воздействия на Р СЧП используемые лиганды располагаются в ряд оксин < ДХО < ХИО < ДИО; ДХО < ДБО < ХИО.

График зависимости Р полосы  $Nd^{3+} ({}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2,4G_{7/2, 5/2})$  от Р полосы  $Nd ({}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{7/2})$  носит прямолинейный характер, что подтверждает вывод [13] о пропорциональном влиянии поля изученных лигандов на 4f-электронную оболочку обоих элементов.

Используя приведенные в литературе [10, 14] значения для  $R_{аква}$ , значения  $R_{компл.}/R_{аква}$  перерасчитывали [18] на абсолютные значения Р для комплексов  $Nd^{3+}$ ,  $Ho^{3+}$  и  $Er^{3+}$  с ЭДТА: в растворах комплексов р.з.э. силы осцилляторов полос поглоще-

ния СЧП возрастают по сравнению с таковыми для аквоионов, при дополнительном координировании молекул ацетилацетона и образовании смешаннолигандных комплексов происходит дальнейшее увеличение сил осцилляторов. Однако это увеличение меньше, чем наблюдаемое в спектре поглощения растворов ацетилацетонатов. При добавлении ацетилацетона к растворам комплексов Nd, Ho и Er с аминодиуксусной или нитрилотриуксусной кислотами и установлении необходимого рН растворов наступают характерные изменения в спектрах в области СЧП  $Nd^{3+} ({}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2,4G_{7/2, 5/2})$ ,  $Ho^{3+} ({}^5I_8 \rightarrow {}^5G_6)$  и  $Er^{3+} ({}^4I_{15/2} \rightarrow {}^2H_{11/2} + {}^4S_{3/2})$ . Силы осцилляторов полос поглощения СЧП в растворах комплексов возрастают по сравнению с таковыми для аквоионов; последующая координация молекул АА и образование разнолигандных комплексов приводит к дальнейшему увеличению сил осцилляторов. Однако наблюдаемое приращение ( $\Delta P$ ) не соответствует доли приращения, вызываемой двумя молекулами АА ( $2/3$  от  $\Delta P$  при переходе от аквоиона к  $LnAA_{33}$ ), а всего только  $\Delta P$ , вызываемой координацией одной—полтора молекулами лиганда ( $1/3$  от  $\Delta P$  при образовании  $LnAA_3$ ) [19]. СЧП ионов  $Sm^{3+} ({}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6F_{9/2})$ —1150 нм и  ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$  (640 нм) и  $Eu^{3+} ({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2)$ —615 нм наблюдались [20] при комплексообразовании с рядом органических лигандов. По степени увеличения интенсивности полос СЧП  $Sm ({}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2})$  и  $Eu ({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2)$  комплексообразующие вещества могут быть расположены в ряд, который одинаков для обоих элементов

акво-ион < ЭДТА < Фен < Ссал < Салфен < АА < БА <

< ТТАФен < ТТА < ДБМ.

Сопоставление изменений интенсивности СЧП в спектрах люминесценции с изменениями, наблюдаемыми в спектрах поглощения, показывает пропорциональность между изменениями этих величин, то есть влияние поля лигандов, определяющее интенсивность СЧП, примерно одинаково проявляется как в спектрах поглощения, так и люминесценции.

Силы осцилляторов СЧП  $Nd^{3+} ({}^4J_{9/2} \rightarrow {}^4G_{7/2})$ ,  $Er^{3+} ({}^4J_{15/2} \rightarrow {}^2H_{11/2})$ ,  $Ho^{3+} ({}^5J_8 \rightarrow {}^5G_6)$  разнолигандных комплексов (динатриевая соль ЭДТА и кислая калиевая соль бензгидроксамовой кислоты (НБК) [21] увеличиваются в ряду аквоионов ( $Ln^{3+}$ )—этилендиаминтетраацетат—разнолигандный комплекс. Наблюдается прямая пропорциональность между силами осцилляторов различных полос Nd, а также полос Ho и Er.

Спектрофотометрическое изучение  $\text{Ln}^{3+}$  (Nd, Ho, Er) с хлорид-, бромид-, и нитратанионами ( $\text{X}^-$ ) в  $N,N$ -диметилацетамиде (ДМА) [22] обнаруживает влияние  $\text{X}^-$  на спектры поглощения  $\text{Ln}^{3+}$ : наблюдается смещение в длинноволновую область СЧП ионов р.з.э., причем наибольшее влияние оказывает анион  $\text{NO}_3^-$ .

Исследование [23] сольваток комплексов  $\text{EuCl}_3$  и  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$  в различных растворителях ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{EtOH}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) при комнатной температуре обнаруживает узкие и очень слабые полосы  $\text{Eu}^{3+}$  при 526 нм ( ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_1$ ) и 579 нм ( ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_0$ ), сопровождающиеся смещениями в красную область, широкими полосами, зависящими от аниона и не зависящими от растворителя. Напротив, интенсивность полос зависит от типа растворителя и увеличивается с уменьшением его диэлектрической проницаемости. Для  $\text{EuCl}_3$  красный сдвиг составляет  $335 \pm 2 \text{ см}^{-1}$ , а для  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$  —  $336 \pm 2 \text{ см}^{-1}$ ; с другой стороны интенсивность узкой полосы 526 нм почти не изменяется, несмотря на изменение ширины полосы. Этот факт может быть объяснен увеличением силы соответствующего осциллятора, обусловленного вибронным эффектом в соединениях типа  $>\text{Eu}-\text{Cl}$  и  $>\text{Eu}-\text{NO}_3$ .

С точки зрения теории Джадда—Офелта степень примешивания состояний противоположной четности к конфигурации  $4f^N$ , ответственного за снятие запрета для переходов  $4f-4f$ , зависит от числа лигандов в молекуле комплексов. Вместе с тем, эта степень примешивания в комплексах одного типа относительно одинаково проявляется у различных элементов, в силу чего наблюдается корреляция между силами осцилляторов  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  и  $\text{Ho}^{3+}$  [24]. Также было показано [24], что  $P$  СЧП в комплексах пропорциональна основности лиганда (табл. 13.2) [24—25].

Как видно из табл. 13.2, интенсивность СЧП находится в пропорциональной зависимости от  $pK$  аминогруппы лиганда, что коррелирует с увеличением основности аминокислот в ряду лизин- $\beta$ -аланин и, соответственно, увеличением прочности глицинатного цикла. Вычисленные значения  $P$  имеют один порядок с приведенными значениями [26, 27] для комплексонатов.

При образовании комплексов с различными аминокислотами одновременно с увеличением  $P$  СЧП комплексов гольмия наблюдается пропорциональное увеличение сил осцилляторов неодима и эрбия (рис. 13.1), что подтверждает имеющиеся данные [28] и может быть объяснено в рамках теории Джадда—Офелта: снятие запрета для  $f-f$ -переходов в комплексах одного типа одинаково проявляется у различных элементов.

Силы осцилляторов в растворах комплексов

Лиганд	$pK$ аминогрупп лиганда	Силы осцилляторов для переходов $P \times 10^{-6}$		
		$\text{Nd}^{3+}$ ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4I_{7/2, 5/2}$	$\text{Ho}^{3+}$ ${}^5I_8 \rightarrow {}^5G_6$	$\text{Er}^{3+}$ ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^2H_{11/2}$
$\beta$ -аланин	10,2	15,1	11,5	7,25
Глицин	9,8	14,2	9,4	6,70
Аспарагин	9,6	14,65	10,8	6,66
Лейцин	9,6	13,95	9,1	5,55
$\beta$ -фенил-аланин	9,31	13,40	7,0	4,7
Гистидин	9,2	13,7	7,8	4,9
Лизин	9,18	13,1	6,35	4,0

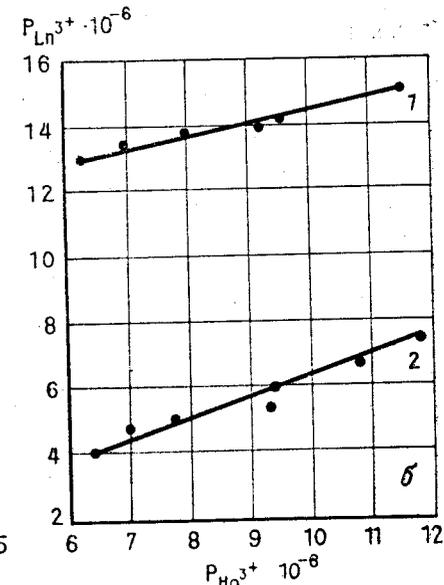
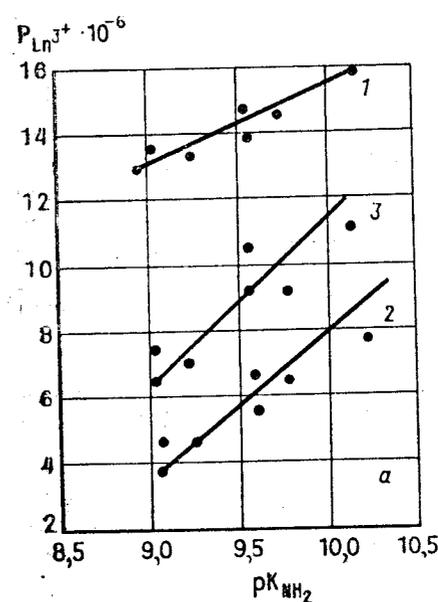


Рис. 13.1. Зависимость сил осцилляторов ( $P$ ) от  $pK$  аминогрупп лигандов (а) и от  $p\text{H}_{\text{NO}_3^+}$  в растворах комплексов с аминокислотами (б). Комплексы  $\text{Nd}^{3+}$  (1),  $\text{Er}^{3+}$  (2),  $\text{Ho}^{3+}$  (3)

Анализ интенсивностей полос поглощения СЧП ионов р.з.э. оказывается эффективным для определения симметрии комплексов в растворе, по величине расщепления энергетических уров-

ней можно также судить о силе поля лигандов. Исследованы [29, 30] силы осцилляторов f—f-переходов для хлоридов и ацетатов Nd<sup>3+</sup>, Pr<sup>3+</sup> и Ho<sup>3+</sup> в воде и ДМФА, по полученным данным вычислены параметры Джадда—Офелта, обнаружена зависимость  $\tau_2$  от концентрации анионов, наиболее четко проявляющаяся для ацетата неодима.

В сольватоккомплексах полоса поглощения эрбия, соответствующая переходу  $^4I_{15/2} \rightarrow ^2H_{11/2}$  расщепляется под влиянием молекул n-пропилового спирта; еще большее расщепление наблюдается под действием бромид-ионов. Полоса поглощения гольмия для перехода  $^5I_8 \rightarrow ^5G_8$  не расщепляется под влиянием хлорид-ионов: по мере увеличения концентрации хлорид-иона указанная полоса расщепляется не на две, а на большее число циклов. Два пика образуются лишь при достижении концентрации хлорид-иона, соответствующей окончательному образованию комплекса HoCl<sub>3</sub>. Этот эффект связан с изменением симметрии в процессе конкурентного сольватолигандного комплексообразования. Общая тенденция изменения симметрии сольватов р.з.э. при переходе к метиловому и этиловому спиртам заключается в понижении симметрии: так, сольватированные ионы Pr(H<sub>2</sub>O)<sub>9</sub> имеют симметрию D<sub>3h</sub>, в метиловом и этиловом спиртах D<sub>3h</sub> с к. ч. 9; в n-пропиловом спирте—к. ч. 8, симметрия ниже, чем D<sub>3h</sub>. К. ч. неодима в аквакомплексах 9 и 8, симметрия D<sub>3h</sub>, в метиловом и этиловом спиртах—понижение симметрии до D<sub>2h</sub>; сольват эрбия имеет октаэдрическое окружение с к. ч. 6 и симметрией D<sub>2h</sub>, спиртовые сольваты имеют более низкую симметрию C<sub>2h</sub> с тем же к. ч. 6. Расщепление полос поглощения гольмия и эрбия под влиянием молекул n-пропилового спирта и галогенид-ионов говорит о понижении симметрии.

Спектры дигликолятов празеодима изучали в области перехода  $^3H_4 \rightarrow ^3P_0$  (~480), неодима— $4^4I_{9/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$  (~430), европия— $^1F_0 \rightarrow ^5D_2$  (~465 нм), эрбия— $^4I_{15/2} \rightarrow ^4S_{3/2}$  (540 нм) [31]; положение барицентров полос вычисляли по формуле

$$\sigma = \frac{\sum \nu_i (\Delta S)_i}{\sum (\Delta S)_i} \quad (13.7)$$

( $\nu$ —волновое число), используя данные об интенсивности поглощения с интервалом  $\Delta\nu=5-25 \text{ см}^{-1}$ , в зависимости от ширины и контура полосы. В соответствии с правилами отбора по симметрии [32] наличие двух полос на переходе  $^7F_0 \rightarrow ^5D_2$  возможно при симметрии полей лигандов C<sub>4v</sub>, C<sub>4</sub>, D<sub>2d</sub>, C<sub>6v</sub>, C<sub>6</sub> и D<sub>3</sub>. Симметрии C<sub>6v</sub> и C<sub>6</sub> характерны для соединений лантаноидов при симметрии поля лигандов D<sub>3</sub> интенсивности двух полос в

спектре должны быть примерно одинаковыми, а при симметрии D<sub>2d</sub>, C<sub>4</sub> или C<sub>4v</sub>—различны, так как одна из полос соответствует переходу на невырожденный, а другая—на дважды вырожденный уровень [33].

Симметрия поля лигандов в кристаллическом трис-дигликоляте близка к D<sub>3</sub>, некоторое различие в интенсивности двух полос на переходе  $^7F_0 \rightarrow ^5D_2$  указывает на незначительное тетрагональное искажение хромофора (с приближением к симметрии C<sub>4</sub>, C<sub>4v</sub> или D<sub>2d</sub>). Большое различие в интенсивности двух полос в спектрах комплексов Eu (D<sub>gl</sub>)<sub>3</sub><sup>3-</sup> и Eu(D<sub>gl</sub>)<sub>2</sub><sup>-</sup> в растворах указывает на большое отклонение симметрии их хромофоров от точечной группы D<sub>3</sub> по сравнению с кристаллом. Форма полученного спектра поглощения монодигликолятного комплекса европия указывает, что он имеет симметрию C<sub>3v</sub> или C<sub>3</sub>.

В случае европия и эрбия наблюдается главным образом длинноволновое смещение барицентров полос, положение же максимумов поглощения практически остается неизменным. Смещение полос связывают с нефелоксетическим эффектом—уменьшением межэлектронного отталкивания в 4f-электронной оболочке вследствие ее расширения при образовании частично ковалентных связей лантаноид—лиганд. Величины нефелоксетических эффектов,  $1-\beta$ , для трис-дигликолятных комплексов лигандов, вычисленные по формуле

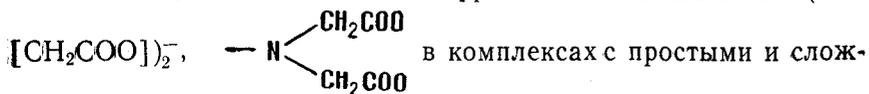
$$1-\beta = \frac{\sigma_{\text{акво}} - \sigma_{\text{компл}}}{\sigma_{\text{акво}}}, \quad (13.8)$$

где  $\sigma_{\text{акво}}$ —положение барицентра исследуемой полосы в спектрах поглощения акваиона,  $\sigma_{\text{компл}}$ —то же для комплекса, равные 0,60; 0,49; 0,18 и 0,13% для трис-дигликолятов Pr(III), Nd(III), Eu(III) и Er(III) соответственно.

Смещение полос в спектрах комплексов р.з.э. определяется ближайшим окружением ц. и., и для комплексов лантаноидов с лигандами, координированными через атомы кислорода, наблюдается линейная зависимость между положением спектральных полос и средним расстоянием R<sub>Ln-о</sub> [31].

В спектрах поглощения неодима с комплексами [34] наблюдается одна полоса перехода  $^4I_{9/2} \rightarrow ^3P_{1/2}$ . Анализ величин сдвигов в различных комплексах позволяет сделать вывод об аддитивности смещения в комплексах неодима с различными комплексами: наблюдается такое соответствие между ионами радиусом неодима и конфигурацией комплексов, что создается возможность жесткого вхождения неодима в структуру комп-

лексона. При этом отдельные фрагменты комплексов (N—



остаются эквивалентными и дают одинаковое смещение. Напротив, если ион эрбия из-за уменьшения радиуса при внедрении в структуру комплексона не может соприкоснуться с несколькими атомами, то создается возможность локализации этого иона или одного либо другого фрагмента комплексона. Последнее обуславливает наличие нескольких форм комплексов, что выражается в увеличении числа полос, отсутствии аддитивности смещения (фрагменты становятся неэквивалентными), наличие коротковолнового сдвига. При локализации эрбия у одной из группировок расстояние от металла до донорных атомов второй группировки увеличивается; построение стюартовских моделей комплексов показывает, что различия в ионных радиусах первых и последних членов ряда р.з.э. достаточны, чтобы привести к наблюдаемым различиям в комплексообразовании этих р.з.э.

**Степень «ковалентности» и нефелоксетический эффект в комплексах р.з.э.** Нефелоксетический коэффициент  $\beta$  может быть использован для получения качественной информации о «ковалентности» в комплексах лантаноидов. Согласно Йоргенсену [35],

$$\beta = F_\lambda(\text{комплекса}) / F_\lambda(\text{свободного иона}), \quad (13.9)$$

где  $F_\lambda$  — параметры межэлектронного отталкивания (интегралы Слейтера). По данным спектров поглощения ионов, р.з.э. в различном окружении [36] имеем:

$$\beta_\lambda = F_\lambda(\text{комплекса}) / F_\lambda(\text{свободного иона}). \quad (13.10)$$

Зависимость  $\beta_\lambda$  от  $\lambda$  может быть связана с эффектами ковалентности, включающими f-электроны. С другой стороны показано, что  $\beta$  можно приближенно вычислить как

$$\beta = \nu(\text{комплекса}) / \nu(\text{свободного иона}), \quad (13.11)$$

где  $\nu$  — энергия соответствующего перехода.

Использование указанных уравнений для расчетов приводит к выводу о связи численных значений  $\beta$  с процентом «ковалентности» комплексов лантаноидов. При простейшей трактовке ковалентности в f<sup>N</sup>-конфигурациях предполагается, что изменяется только N<sub>r</sub>-радиальная функция R<sub>Nr</sub>(r).

Используя приближение ЛКАО МО, в первом приближении можно записать модифицированную радиальную функцию

$$R_{Nr}(r) = (1-b)^{1/2} R_{Nr}(\tau) - b^{1/2} R_\alpha(r), \quad (13.12)$$

где R<sub>α</sub>(r) является радиальной функцией лигандов, определенной относительно области, которая локализуется на ионе металла, а R<sub>Nr</sub>(τ) в правой части уравнения — радиальная функция свободного иона. Используя уравнение (13.12), можно записать:

$$F_\lambda(\text{комплекса}) = (1-b)^2 F_\lambda(\text{свободного иона}) + b^2 F_\lambda(\text{лигандов})$$

или приближенно:

$$F_\lambda(\text{комплекса}) = (1-2b) F_\lambda(\text{свободного иона}) \quad (13.14)$$

$$F_\lambda(\text{комплекса}) / F_\lambda(\text{свободного иона}) = \beta_0 = 1-2b. \quad (13.15)$$

В данном приближении  $\beta$  не зависит от  $\lambda$ , однако последнее не подтверждается экспериментальными данными.

В приближении ТКП лиганды можно представить в виде точечных зарядов; предполагая также, что R<sub>Nr</sub>(r) = 0 при r = = Rab, уравнение (13.3) запишется в виде

$$F_\lambda(\text{комплекса}) = (1-b)^2 F_\lambda(\text{свободного иона}) + 2(1-b) b D_\lambda^{-1} \int \tau_i^2 \times \\ \times d\tau_i |r_i^2 d\tau_2 r R_{Nr}(r_1) R_{Nr}(r_1) R_L(r_2) R_L(r_2) \quad (r < \lambda/r >^{\lambda+1}) \quad (13.16)$$

или приближенно (исключая члены), содержащие b<sup>2</sup>):

$$F_\lambda(\text{комплекса}) \approx (1-2b) F_\lambda(\text{свободного иона}) + 2b D_\lambda^{-1} \langle r^\lambda \rangle \\ > / R_{ab}^{\lambda+1} \quad (13.17)$$

Используя уравнение (13.17) для расчета  $\beta$  для типичных значений b = 0,004, Rab = 6a<sub>0</sub> и  $\langle r \rangle^\lambda$ , имеем:  $\beta_2 = 1,015$ ;  $\beta_4 = = 0,993$ ;  $\beta_6 = 0,992$ .

Теперь  $\beta$  есть функция  $\lambda$ , однако вычисленное значение нефелоксетического сдвига противоположно тому, которое наблюдается экспериментально (3.7). В связи с этим пришли к выводу, что при упрощении уравнения (13.17) необходимо использовать уравнения, которые включали бы радиальные интегралы перекрытия S<sub>ab</sub> или S<sub>ab</sub><sup>2</sup>, где S<sub>ab</sub> = ∫ R<sub>4f</sub> R<sub>L</sub> dr. Йоргенсен и другие [38] оценили радиальный интеграл перекрытия S<sub>ab</sub> ≈ 0,01—0,03. Используя эту поправку, можно получить численные значения  $\beta_2 \approx 1,015 - 0,08 \approx 0,935$ ;  $\beta_4 \approx 0,993 - 0,008 \approx 0,985$ ;  $\beta_6 \approx 0,992 - 0,002 \approx 0,990$ .

Таким образом

$$\beta_{\lambda} = 1 - 2b + 2(b - 2b^{1/2}S_{ab})D_{\lambda}^{-1} \langle r^{\lambda} \rangle / F_{\lambda} (\text{свободный ион}) R_{ab}^{\lambda+1}. \quad (13.18)$$

Необходимо отметить, что для уравнения (13.15) должно сохраниться условие  $b^{1/2} = 2S_{ab}$ . Тогда  $\beta_2 = \beta_4 = \beta_6$ , что не подтверждено экспериментально. Численные значения  $\beta_{\lambda}$  изменяются в следующем порядке:  $\beta_2 < \beta_4 < \beta_6$ , при этом подразумевается, что  $b^{1/2} < 2S_{ab}$ . Расчеты по уравнению (13.18) качественно согласуются с экспериментальными данными, возможно, за счет одновременного изменения  $R_{ab}$ ,  $S_{ab}$ ,  $b$  и  $\langle r^{\lambda} \rangle$ .

Численные значения  $\beta_{\lambda}$  могут быть определены как

$$\beta = E^{\lambda} (\text{комплекса}) / E_{\lambda} (\text{свободного иона}), \quad (13.19)$$

где  $E^{\lambda}$  — параметры Рака для  $f^N$ -конфигурации [39].

Для комплекса  $[\text{Pr}(\text{OH}_2)_9]^{3+}$  по уравнению (13.15) были рассчитаны  $\beta_{\lambda}$ , которые изменяются от 2 до 3% ( $\beta_6$  дает 0,05%),  $S_{ab} \approx 0,03$ , степень ковалентности оказалась равной 0,36%.

Имеющиеся данные показывают, что к интерпретации рассчитанной степени ковалентности, основанной на вычислении нефелоксетического коэффициента  $\beta$ , следует относиться с известной осторожностью, так как оценку степени ковалентности получают из нефелоксетического эффекта, который весьма мал. Использование приближений, на которых останавливались выше, показывает возможность лишь качественных рассуждений. Основное приближение заключается в следующем: эффекты ковалентности могут быть приблизительно оценены простой модификацией  $4f$ -радиальной функции. Результаты [40] фотоэлектронных спектров указывают на сравнимые энергии ионизации  $4f$ -орбиталей и орбиталей лигандов (таких как O и F), что в обычном приближении ЛКАО МО является условием образования ковалентной связи.

Таким образом, рассчитанные степени ковалентности, полученные из нефелоксетического коэффициента  $\beta$ , должны рассматриваться как полезные для качественных рассуждений и эмпирических корреляций. Для более количественного описания связи требуется более строгая теоретическая обработка.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Квантовая механика. М., 1963.
2. Judd В. R. Operator Techniques in Atomic Spectroscopy. New York, 1963.
3. Wybourne В. Spectroscopic Properties of Rare Earth. New York, 1965.
4. Jorgensen С. К. Orbitals in Atoms and Molecules. London, 1962.

5. Гайдук М. И., Золин В. Ф., Гайгерова Л. С. Спектры люминесценции европия. М., 1974.
6. Ofelt С. S. — J. Chem. Phys., 37, 511(1962).
7. Carnall W. T., Fields P. R. — J. Chem. Phys., 42, 4412(1965).
8. Peacock R. D. — Chem. Phys. Letters, 10, 134(1971).
9. Кзанская Н. А. — Оптика и спектроскопия, 29, 1100(1970).
10. Carnall W. T., Fields P. R., Wybourne В. G. — J. Chem. Phys., 42, 3797(1965).
11. Judd В. D. — Phys. Rev., 127, 750(1962).
12. Peacock R. D. — J. Chem. Soc., A, N12, 2028(1971).
13. Полуэктов Н. С. и др. — ДАН, 206, 1395(1972).
14. Carnall W. T., Fields P. R., Rajnak K. — J. Chem. Phys., 49, 4424(1966).
15. Jorgensen С. К., Judd В. R. — Mol. Phys., 8, 281(1964).
16. Ермолаев В. Л. и др. — Оптика и спектроскопия, 28, 208(1970).
17. Isobe T., Mesumi S. — Bull. Chem. Soc. Japan, 47, 281(1974).
18. Тищенко М. А., Желтвай Н. Н., Полуэктов Н. С. — ЖФХ, 47, 2504(1973).
19. Полуэктов Н. С., Тищенко М. А., Герасименко Г. Н. — ДАН, 213, 1334(1975).
20. Полуэктов Н. С. и др. — ДАН, 220, 1133(1975).
21. Целик Е. И., Мищенко В. Т., Полуэктов Н. С. — ДАН, 217, 513(1974).
22. Aroldi С., Vicentini G. — An. Acad. Brasil. ciens., 44, 427(1972).
23. Chrysechos J. — J. Chem. Phys., 60, 1110(1974).
24. Панюшкин В. Т., Буков Н. Н., Афанасьев Ю. А. — ЖПС, 27, 339(1977).
25. Яцимирский К. Б. и др. — Химия комплексных соединений редкоземельных элементов. Киев, 1966.
26. Fellows R. L., Choppin G. R. — J. Coord. Chem., 4, 79(1974).
27. Choppin G. R., Fellows R. L. — J. Coord. Chem., 3, 209(1974).
28. Полуэктов Н. С., Алакаева Л. А., Тищенко М. А. — ЖПС, 17, 819(1972).
29. Bukietynska K., Jerowska-Trzebiatowska B., Heller B., Legendziewicz J. — Roczn. Chem., 42, 421(1968).
30. Bukietynska K., Legendziewicz J. — Roczn. Chem., 47, 1809(1973).
31. Давиденко Н. К., Горюшко А. Г., Яцимирский К. Б. — ЖНХ, 18, 1785(1973).
32. Хохштрассер П. Молекулярные аспекты симметрии. М., 1968.
33. Brecher С., Lempicki A., Samelson H. — J. Chem. Phys., 41, (1965).
34. Костромина Н. А., Терновая Т. В. — ЖПС, 8, 128(1968).
35. Jorgensen С. К. — Prog. inorg. chem., 4, 73(1962).
36. Slater J. C. — Quantum Theory of Atomic Structure, 1960.
37. Sugar J. — Phys. Rev. Letters, 14, 731(1965).
38. Jorgensen С. К., Pappalardo R., Schmidtke H. H. — J. Chem. Phys., 39, 1422(1963).
39. Peppard D. F. e. a. — J. Inorg. and Nucl. Chem., 32, 339(1970).
40. Jorgensen С. К. — Chimia, 27, 203(1973).

## Глава 14. КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Координационные соединения р.з.э. обладают сложными колебательными спектрами (инфракрасными и комбинационного рассеяния). При теоретическом анализе колебаний таких молекул приходится сталкиваться с рядом трудностей. Неоднозначность решения обратной спектральной задачи требует весьма продуманного выбора начального приближения для матрицы силовых постоянных [1]. В то же время для большого числа комплексов отсутствуют систематизированные данные по силовым постоянным. Значительный произвол наблюдается в выборе силовых постоянных относительно колебаний лигандов. Все это заставляет искать закономерности силовых полей, по крайней мере в области ближайшего координационного окружения атома р.з.э., на простейших молекулярных моделях. Рассмотрим серию модельных комплексов типа  $\text{MX}_3$  (M—атом р.з.э., X—галоген) симметрии  $D_{3h}$ . Высокая симметрия изучаемых молекул значительно упрощает задачу, сокращая набор различных динамических коэффициентов, полностью описывающих силовое поле комплекса.

**Применение электростатической модели к расчету угловых силовых постоянных соединений  $\text{MX}_3$ .** Предполагается, что силы, возникающие при деформационных колебаниях комплексов, целиком могут быть описаны электростатическим взаимодействием некоторых эффективных зарядов, помещаемых на лигандах. Косвенным критерием корректности подобного подхода является то обстоятельство, что равновесная конфигурация в рамках данной модели имеет ту же симметрию ( $D_{3h}$ ), что и реальный комплекс.

Введем локальные системы декартовых координат и воспользуемся формализмом неплоской электростатической модели [2, 3]. Тогда силовая постоянная неплоских колебаний

$$K_p = \frac{z^2 l^2}{3l \sqrt{3}}, \quad (14.1)$$

где  $l$  — длина связи.

Для вычисления силовой постоянной обычных деформационных колебаний молекул  $\text{MX}_3$ , происходящих в ее плоскости, используем так называемую простую электростатическую модель [3—5], согласно которой силовая постоянная изменения угла

$$K_\alpha = \frac{5Z^2 e^2}{12l \sqrt{3}}. \quad (14.2)$$

Соотношения  $K_\alpha$  и  $K_p$  в рамках электростатической модели

$$K_p = \frac{4}{5} K_\alpha. \quad (14.3)$$

В связи с тем, что при расчете ЭВМ различает по симметрии координаты  $\rho_{2,3}^1, \rho_{1,3}^2, \rho_{1,2}^3$ , вводились все три координаты. Взаимодействия их относились к разным типам симметрии (плоские колебания—к типам  $\Gamma$ , а неплоские—к  $\Gamma''$ ). Полагая для галогенидов р.з.э.  $Z \sim 1$ , получаем:

$$K_\alpha \cong \frac{1}{l}, \text{ то есть } \frac{K_i}{K_j} = \frac{l_j}{l_i}; K_j = \frac{K_i l_i}{l_j}. \quad (14.4)$$

Зная [6] силовую постоянную деформационных колебаний молекулы  $\text{NdCl}_3$ , по формуле (14.3) можно оценить константы для ряда других комплексов р.з.э. Подобный подход представляется оправданным, поскольку известно, что подобные молекулы лучше дают относительную величину силовых постоянных для серии однотипных комплексов, нежели их абсолютные значения. Результаты данного подхода представлены в табл. 14.1.

Таблица 14.1

Деформационные ( $K_\alpha$ ) и валентные ( $K_p$ ) силовые постоянные соединений р.з.э.

Соединение	$l_{M-X}, \text{ \AA}$	Силовые постоянные ( $\times 10^6 \text{ см}^{-2}$ )	
		$K_\alpha$	$K_p$
$\text{LaF}_3$	2,22	0,46	4,02
$\text{LaCl}_3$	2,60	0,40	3,19
$\text{NdCl}_3$	2,57	0,40	3,20
$\text{EuCl}_3$	2,58	0,40	3,14

Из таблицы 14.1 видно, что указанный метод дает одинаковую оценку для угловых силовых постоянных всех хлоридов р.з.э., так как длины связей меняются незначительно.

Произведем «неэмпирическую» оценку угловых силовых постоянных. Для этого не будем опираться на значения  $K_{\alpha}=0,4 \times 10^6 \text{ см}^{-2}$  для  $\text{NdCl}_3$ , а используя в приближении ионной связи  $Z=1$ , найдем для деформации связи  $\text{Nd}-\text{Cl}$   $K_{\alpha}=0,28 \times 10^6 \text{ см}^{-2}$ .

Силовые постоянные для деформаций связей  $\text{Eu}-\text{Cl}$  и  $\text{La}-\text{Cl}$  будут такими же, а  $K_{\alpha}(\text{La}-\text{F})=0,325 \times 10^6 \text{ см}^{-2}$ .

Таким образом, следует констатировать, что в подобных системах «неэмпирические» оценки угловых силовых постоянных также дают хорошее начальное приближение (ошибка 30%) и их можно использовать непосредственно в расчетах, наряду со «спектроскопическими» значениями силовых постоянных.

**Расчет силовых постоянных.** Для расчета силовой постоянной координационной связи, как правило, используется формула Горди [7].

$$K_q = aN \left( \frac{\chi_A \chi_B}{r^2} \right)^{3/4} + b. \quad (14.5)$$

Здесь  $\chi_A, \chi_B$  — электроотрицательности атомов, образующих химическую связь;  $N$  — порядок связи;  $a, b$  — коэффициенты. Коэффициент  $a$  [8] принимает значение 3,35 для молекул и 1,67 для молекулярных ионов.

У Горди коэффициент  $a$  везде принимает значение 1,67 ( $b=0,3$ ), за исключением системы  $\text{XY}_4$ .

Произведем оценки валентных силовых постоянных по формуле Горди (14.4), опираясь на известные значения валентных силовых постоянных связей  $\text{Nd}-\text{Cl}$  и  $\text{La}-\text{F}$  [9]. Для  $\text{NdCl}_3$   $l=2,58 \text{ \AA}$ ,  $K_q=2,04 \text{ \AA}$ ,  $K_q=3,2 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$ ; для  $\text{LaF}_3$  — 2,22; 2,56; 3,2 соответственно.

Константа  $C = \left( \frac{\chi_A \chi_B}{r^2} \right)^{3/4}$  принимает следующие значения для рассматриваемой серии соединений  $\text{LaCl}_3$  — 0,5908;  $\text{NdCl}_3$  — 0,5977;  $\text{EuCl}_3$  — 0,5820;  $\text{LaF}_3$  — 0,5908.

Из значения  $K_q(\text{Nd}-\text{Cl})=2,04$  при указанных величинах  $a=3,35$  и  $N=1$  (ионная связь), получаем значения  $b=0,05$ . Величину  $b$  используем для оценок силовых постоянных молекул  $\text{LaCl}_3$  и  $\text{EuCl}_3$ . Для соединения  $\text{LaCl}_3$   $N=1$ ,  $K_q=2,03 \frac{\text{м дин}}{\text{А}}$  или

$$K_q=3,19 \cdot 10^{-6} \text{ см}^{-2}.$$

Для молекулы  $\text{LaF}_3$  ( $K_q=2,56 \frac{\text{м дин}}{\text{А}}$ ), при  $a=3,35$  наиболее приемлемыми представляются значения  $N=0,8$ ;  $b=-0,02$ .

**Применение метода «прогрессирующей жесткости» к расчету силовых полей соединений типа  $\text{MX}_3$ .** Для комплексов с тяжелым центральным атомом в случае, если вековые уравнения в координатах симметрии имеют порядок не выше двух, приближение «прогрессирующей жесткости» позволяет определить по известным из эксперимента частотам весь набор силовых постоянных в координатах симметрии [8, 10—14].

Используя обозначения  $K_q$  — валентная,  $K_{\alpha}$  — деформационная силовые постоянные,  $H$  — взаимодействие двух связей,  $l$  — взаимодействие двух углов,  $A, B$  — константы взаимодействия связи с прилежащим и противолежащим углом соответственно, симметризованные элементы матрицы силовых постоянных можно записать как:

$$\begin{aligned} K_{11} &= \frac{3K_q + 6H}{3} = K_q + 2H; \\ K_{33} &= \frac{2K_q - 2H}{2} = K_q - H; \\ K_{44} &= K_{\alpha} - l; \\ K_{34} &= B - A. \end{aligned} \quad (14.6)$$

Аналогично симметризуется матрица кинематических коэффициентов.

В качестве объекта применения метода «прогрессирующей жесткости» можно выбрать соединение  $\text{LaF}_3$ , поскольку для него известно отнесение экспериментальных частот [9]. Получаем значения кинематических коэффициентов  $a_{33}=0,0690$ ;  $a_{44}=0,0461$ ;  $a_{34}=0,0071$ ;  $a_{33}=a_{44} - a_{34}^2=0,0031$ .

В  $\text{Ne}$  матрице наблюдаются [9] следующие частоты нормальных колебаний:  $\nu_1(A')=527,9$ ;  $\nu_2(A_2')=81$ ;  $\nu_3(E')=496,6$ ;  $\nu_4(E')=130 \text{ см}^{-1}$ . Используя равенства (14.6), получим ( $K \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$ )  $K_{11}=4,86$ ;  $K_{33}=3,58$ ;  $K_{44}=0,37$ ;  $K_{34}=-0,04$ . Таким образом  $H=0,43$  и  $K_q=4,01 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$ .

Отметим очень хорошее согласие величины  $K_q=4,01$ , полученной из спектроскопических данных методом «прогрессирующей жесткости» (табл. 14.2), с оценкой этой константы 4,02 по

Таблица 14.2

Силловые постоянные соединений р.з.э., вычисленные по методу «прогрессирующей жесткости»

Тип взаимодействия	Соединение	
	LaF <sub>3</sub>	NdCl <sub>3</sub>
K <sub>q</sub>	4,01	3,2
K <sub>α</sub>	0,46	0,40
H(q, q)	0,43	0,10
l(α, α)	0,09	0,03
B(q, α)	-0,02	-0,01
A(q, α)	0,02	0,01

формуле Горди. Следует также отметить соответствие по порядку величины константы  $K_{44} = K_{\alpha} - l = 0,37$  (метод «прогрессирующей жесткости») и  $K_{\alpha} = 0,46$  (табл. 14.1—электростатическая модель).

Выбирая за основу полученные частоты колебаний связей LaF<sub>3</sub> в вазелиновом масле  $\nu_1(A_1') = 580 \text{ см}^{-1}$ ;  $\nu_3(E') = 640 \text{ см}^{-1}$ ;  $\nu_2(A_2'') = 175 \text{ см}^{-1}$ ;  $\nu_4(E') = 175 \text{ см}^{-1}$ , находим ( $K \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$ );  $K_{11} = 5,87$ ;  $K_{33} = 5,94$ ;  $K_{44} = 0,68$ ;  $K_{34} = -0,07$ , при этом  $H = -0,02$  и  $K_q = 5,92$ .

Не исключена вероятность обратного отнесения  $\nu_1 = 640$  и  $\nu_3 = 580 \text{ см}^{-1}$ . Расчет этого варианта отнесения: дает значения  $K_{11} = 7,15$ ;  $K_{33} = 4,88$ ;  $H = 0,76$ ;  $K_q = 5,64$ . Величины своих значений при этом не меняют:  $K_{44} = K_{\alpha} - l$ ;  $K_{34} = B - A$ .

Из сравнения полученных значений силовых констант с оценками по формуле Горди и электростатической модели, предпочтение следует отдать первому из трех упомянутых отнесений частот колебаний LaF<sub>3</sub> (в Ne матрице).

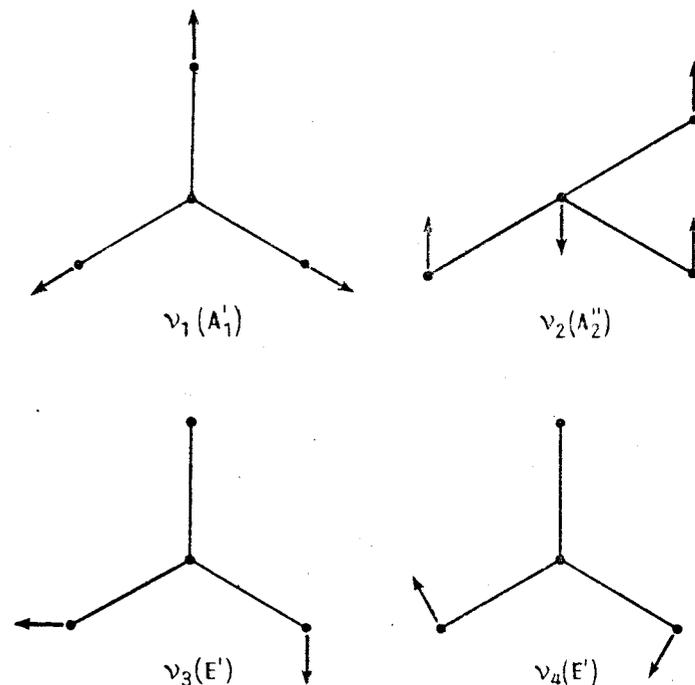
Для молекулы NdCl<sub>3</sub> выбор силовых постоянных «плоских» колебаний проводился по аналогии с расчетом [15]. Силовые постоянные молекулы NdCl<sub>3</sub> в координатах симметрии для различных типов взаимодействий соответственно равны:  $(K_q + 2H) - 3,4$ ;  $(K_q - H) - 3,1$ ;  $(K_{\alpha} - l) - 0,37$ ;  $(B - A) - (-0,02)$ .

При расчете получены следующие значения частот:  $\nu_1(A_1') = 323$ ;  $\nu_3(E') = 361$ ;  $\nu_4(E') = 88 \text{ см}^{-1}$ . Поскольку значения 361 и 323  $\text{см}^{-1}$  близки друг к другу, H неотрицательно, как в случае  $\nu_3 > \nu_1$  для LaF<sub>3</sub>, хотя это значение и мало.

В случае неплоских координат (симметрия  $A_2'$ ) для расчета использовался модернизированный вариант программы, позво-

ляющий корректно учесть симметрию этих координат относительно поворотной оси C<sub>3</sub>. Таким образом, здесь и ниже для расчета вводилась лишь одна неплоская координата, ее силовая постоянная, согласно электростатической модели  $K_p = \frac{4}{5} K_{\alpha} = 0,32 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$ , что дало значение частоты  $\nu_2(A_2'') = 96 \text{ см}^{-1}$ .

Полученные формы колебаний представлены на рис. 14.1.

Рис. 14.1. Формы колебаний молекулы MX<sub>3</sub>

Матрица форм колебаний в координатах симметрии

$$Q(\nu_3) = 0,205q^s(E) - 0,042\alpha^s(E)$$

$$Q(\nu_4) = 0,144\alpha^s(E)$$

имеет треугольный вид. Как известно [13, 14], это обстоятельство является залогом корректной применимости «прогрессирующей жесткости» к подобного рода системам.

Для соединений LaCl<sub>3</sub> и EuCl<sub>3</sub> согласно произведенным выше оценкам использовался такой же набор силовых постоянных,

как и для  $NdCl_3$ . Единственное отличие — в значении валентной силовой постоянной  $K_q(La-Cl) = 3,19 \cdot 10^6 \cdot \text{см}^{-2}$ ,  $K_q(Eu-Cl) = 3,14 \cdot 10^6 \cdot \text{см}^{-2}$ .

Рассчитанные формы колебаний схожи с формами колебаний комплекса  $NdCl_3$ . Рассчитанные частоты ( $\text{см}^{-1}$ ) колебаний молекул  $LaCl_3$  и  $EuCl_3$  соответственно равны:  $\nu_1(A'_1) - 322,5, 320,2$ ;  $\nu_2(A'_2) - 95,6, 94,9$ ;  $\nu_3(E')$  — 362,6, 355,2;  $\nu_4(E')$  — 87,3, 87,7.

**Расчет колебательных спектров соединений р.з.э.** В связи с тем, что для получения экспериментальных данных используются комплексы в виде кристаллов, для расчета спектра кристалла  $LnCl_3$  выбиралась различная форма элементарной ячейки. Рассмотрим элементарную ячейку  $LnCl_6$  (рис. 14.2) симметрии  $D_{6h}$  в предположении, что все связи  $Ln-Cl$  равны 2,6 Å и симметрии  $D_{3h}$ , если связи имеют различную длину: 2,6 Å и 2,8 Å [6].

Силовые постоянные для расчета такой элементарной ячейки следующие:

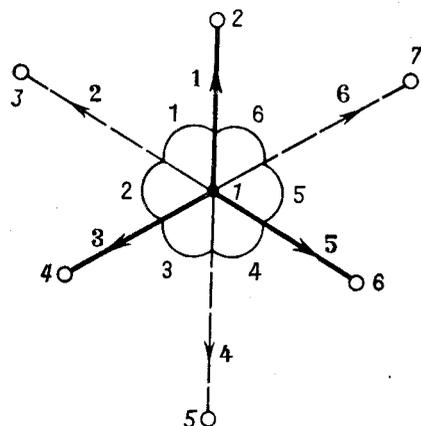


Рис. 14.2. Элементарная ячейка  $LnCl_6$

$$\begin{aligned}
 K_q &= 3,19 & K_{\alpha_1 \alpha_1} &= 0,4 \\
 K_{q_1 q_2} &= 0,2 & K_{\alpha_1 \alpha_2} &= 0,1 \\
 K_{q_1 q_3} &= 0,1 & K_{\alpha_1 \alpha_3} &= 0,03 \\
 K_{q_1 q_3} &= 0,1 & K_{\alpha_1 \alpha_4} &= 0 \\
 K_{q_1 \alpha_3} &= -0,01 \\
 K_{q_2 \alpha_3} &= 0,01 \\
 K_{q_3 \alpha_2} &= -0,01.
 \end{aligned}$$

В случае симметрии  $D_{6h}$  в ИК-спектре проявляются колебания симметрии  $E'$ . В результате расчета получены частоты: 424,1 и 60,0  $\text{см}^{-1}$ .

При рассмотрении ячейки симметрии  $D_{3h}$  рассчитаны следующие частоты, проявляющиеся в ИК-спектре: 325,4; 415,0; 109,1 75,8  $\text{см}^{-1}$ . Отметим, что такая форма ячейки не позволяет получить достаточно большое количество частот, связанных с взаимодействием ячеек  $LnCl_3$ . Поэтому рассмотрим несколько усложненную ячейку  $Ln_2Cl_6$ , изображенную на рис. 14.3.

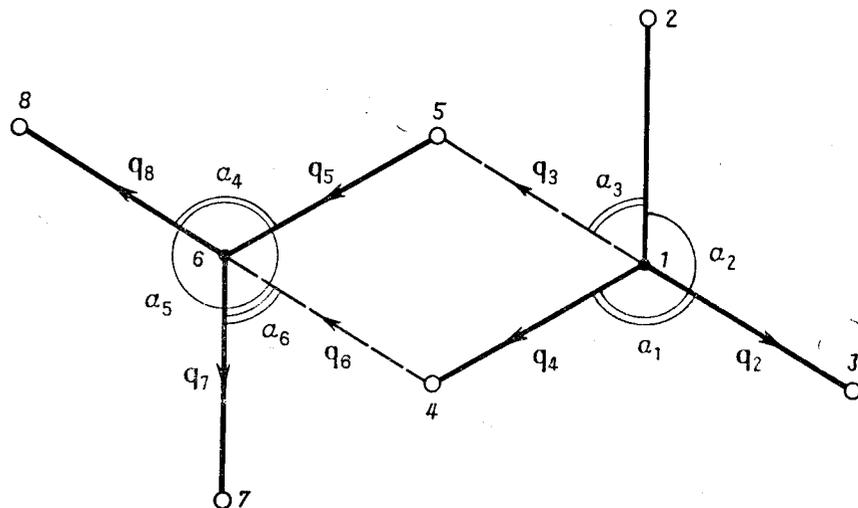


Рис. 14.3. Элементарная ячейка  $Ln_2Cl_6$

Рассматривая  $\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 = 2\pi$ , делаем вывод, что  $\alpha_3$  — координата зависимая:  $\alpha_3 = 2\pi - (\alpha_1 + \alpha_2)$ . Выведем новые силовые постоянные

$$K'_{\alpha_1 \alpha_1} = K'_{\alpha_2 \alpha_2}; K'_{\alpha_1 q_1}; K'_{\alpha_2 q_2}.$$

Так как  $U(q_1; q_2; q_3; \alpha_2; \alpha_3)$ ,

$$\begin{aligned}
 K'_{\alpha_1 \alpha_2} &= \frac{d^2 U}{d\alpha_1^2} = \frac{d}{d\alpha_1} \left[ \frac{\partial}{\partial \alpha_1} + \frac{\partial}{\partial \alpha_3} + \frac{\partial \alpha_3}{\partial \alpha_1} \right] U = \\
 &= U_{11} - 2U_{13} + U_{33} = 2(U_{11} - U_{12}) \quad \text{и т. д.}
 \end{aligned}$$

Взаимосвязь координат выражается следующим образом:

$$\begin{aligned}
 K'_{\alpha_1 q_1} &= K_{\alpha_1 q_1} - K_{\alpha_3 q_1}, & K'_{\alpha_2 q_2} &= K'_{\alpha_1 q_1} = 0,02, \\
 K_{\alpha_2 q_1} &= 0, & K'_{\alpha_1 q_2} &= 0.
 \end{aligned}$$

Таким образом, получаем:  $K_q = 3,19$ ,  $K_{q_1 q_2} = 0,1$ ,  $K_{\alpha_1 \alpha_1} = 0,74$ ,  $K_{\alpha_1 \alpha_2} = 0,37$ ,  $K_{\alpha_2 \alpha_2} = K_{\alpha_3 \alpha_3} = 0,05$ ,  $K_{q_1 \alpha_1} = 0,02$ ,  $K_{q_1 q_3} = 3 = K_{q_3 q_6}$ .

В результате расчета получены следующие частоты ( $\text{см}^{-1}$ ): частоты блока 1: 361,1; 325,7; 434,9; 88,2, частоты блока 2: 340,4; 269,1; 405,7; 363,7; 84,1; 68,1.

Для расчета выбиралась также усложненная элементарная ячейка, приведенная на рис. 14.4.

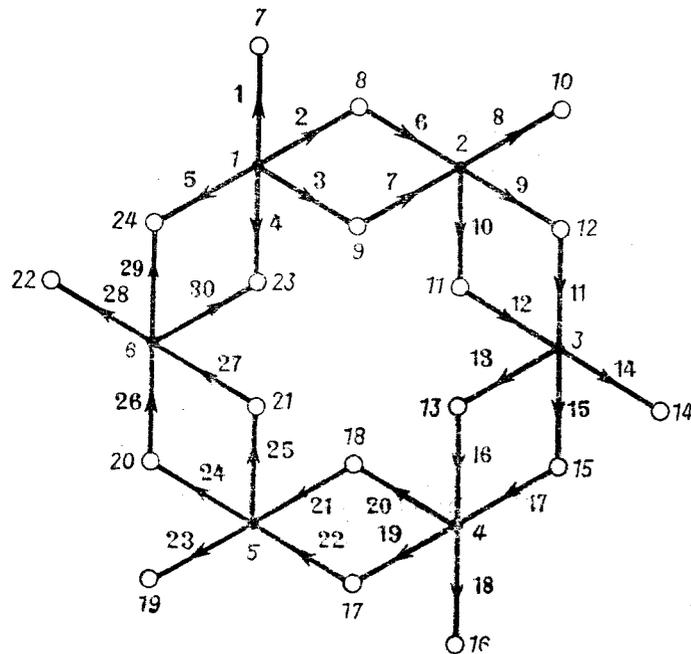


Рис. 14.4. Элементарная ячейка  $Lp_6Cl_{18}$

Элементарная ячейка  $Lp_6Cl_{18}$  рассчитывалась при следующих вариантах наборов силовых постоянных:

- 1)  $K_q=3,19$  2)  $K_q=3,19$  3)  $K_q=3,19$  4)  $K_q=3,4$  5)  $K_q=3,7$   
 $K_\alpha=0,4$   $K_\alpha=0,4$   $K_\alpha=0,5$   $K_\alpha=0,5$   $K_\alpha=0,5$   
 $H_{qq}=0$   $H_{qq}=0,1$   $H_{qq}=0,1$   $H_{qq}=0,1$   $H_{qq}=0,1$   
 6)  $K_q=3,7$  7)  $K_q=3,7$   
 $K_\alpha=0,5$   $K_\alpha=0,5$   
 $H_{qq}=+0,5$   $H_{qq}=-0,5$

Ячейка имеет симметрию  $D_{6h}$ , а в ИК-спектре проявляются колебания симметрии  $E'$ . Наборы частот,  $cm^{-1}$ , разрешенных в ИК-спектре для перечисленных выше наборов силовых постоянных, следующие:

1) 238,6	271,7	350,9	403,6	456,5	79,3
2) 238,8	280,2	347,1	395,8	451,4	79,3

3) 242,2	283,7	347,7	396,0	452,2	88,5
4) 249,0	291,2	359,0	409,2	466,9	88,6
5) 258,4	301,7	374,6	427,4	487,1	88,6
6) 238,1	350,3	303,1	390,5	450,1	88,6
7) 199,0	267,0	375,7	460,6	499,2	88,2

Кроме того, с набором силовых постоянных  $K_q=3,7$ ;  $K_\alpha=0,5$ ;  $H_{qq}=0,1$  была рассчитана аналогичная ячейка для кристалла  $NdCl_3$  и получены следующие частоты: 258,3; 301,1; 373,7; 425,9; 484,4; 88,7  $cm^{-1}$ .

Из просчитанных вариантов наиболее близко соответствуют экспериментальному спектру варианты с наборами силовых постоянных:

- 1)  $K_q=3,19$  6)  $K_q=3,7$  7)  $K_q=3,7$   
 $K_\alpha=0,4$   $K_\alpha=0,5$   $K_\alpha=0,5$   
 $H_{qq}=0$   $H_{qq}=0,5$   $H_{qq}=-0,5$

Соответствующие рассчитанные и экспериментальные частоты приведены в табл. 14.3.

Таблица 14.3

Частоты кристаллов  $NdCl_3$

Экспериментальная	Частота, $cm^{-1}$		
	Рассчитанная		
	Номер варианта силовых постоянных		
	1	6	7
235	238,6	238,1	199,0
250	271,7	303,1	267,0
350 (плечо, дифф.)	350,9	350,3	375,7
455	403,6	390,5	460,6
505	456,5	450,1	499,2

Отметим тот факт, что сделать корректное отнесение частот, меньших  $200 cm^{-1}$ , нельзя, поскольку такие частоты соответствуют колебаниям тяжелых атомов металла, которые означают колебания решетки в целом.

Элементарные ячейки вида  $LnCl_6$  и  $LnCl_n$  обрываются при вырезании из кристалла атомами хлора, передача взаимодействий через которые достаточно велика. Физически наиболее достоверной была бы ячейка, которая замыкалась бы тяжелы-

ми атомами металла, через которые взаимодействия практически не передаются. Поэтому рассмотрим следующую ячейку, показанную на рис. 14.5.

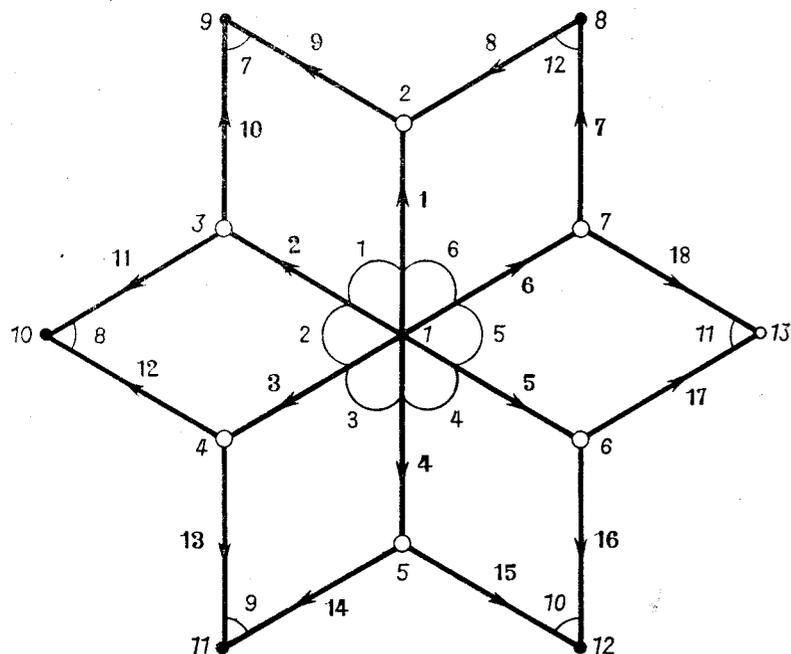


Рис. 14.5. Элементарная ячейка симметрии  $D_{6h}$

Для расчета использовались следующие наборы силовых постоянных:

- |                |                |                |                |
|----------------|----------------|----------------|----------------|
| 1) $K_q=3,19$  | 2) $K_q=3,19$  | 3) $K_q=3,4$   | 4) $K_q=3,7$   |
| $K_\alpha=0,4$ | $K_\alpha=0,5$ | $K_\alpha=0,5$ | $K_\alpha=0,5$ |
| $N_{qq}=0,1$   | $N_{qq}=0,1$   | $N_{qq}=0,1$   | $N_{qq}=0,1$   |

Группа симметрии ячейки  $D_{6h}$ , в ИК-спектре проявляются колебания симметрии  $E'$ .

Получены следующие наборы частот,  $\text{см}^{-1}$  (наборы частот соответствуют порядку номеров наборов силовых постоянных):

- |          |       |       |
|----------|-------|-------|
| 1) 470,1 | 406,5 | 210,0 |
| 2) 471,2 | 407,2 | 211,7 |
| 3) 485,7 | 420,4 | 217,9 |
| 4) 505,6 | 438,5 | 226,5 |

Наиболее удовлетворительным является вариант 4. Поэтому с четвертым набором силовых постоянных рассчитана ячейка  $\text{NdCl}_6$ , получены следующие частоты: 499,6; 435,6; 217,8  $\text{см}^{-1}$ .

Различия экспериментальных и рассчитанных частот для четвертого набора силовых постоянных следующие: 235 (226,5); 455 (438,5); 505 (505,6).

В расчете получилось лишь 3 частоты, проявляющихся в реальном ИК-спектре, так как рассматривалась совершенно правильная ячейка симметрии  $D_{3h}$ . Ясно, что в реальном кристалле возможны различные искажения, различные длины связей, поэтому реальная симметрия будет ниже и, следовательно, в ИК-спектре могут проявляться частоты из других блоков симметрии.

В заключение приведем и сравним расчет, приведенный с наилучшим набором силовых постоянных, а именно:  $K_q=3,7$ ,  $K_\alpha=0,5$ ,  $K_{qq}=0,1$  для элементарных ячеек  $\text{La}_7\text{Cl}_6$ ,  $\text{Nd}_7\text{Cl}_6$ ,  $\text{Lu}_7\text{Cl}_6$ ,  $\text{Eu}_7\text{Cl}_6$ ,  $\text{Gd}_7\text{Cl}_6$ ,  $\text{Ho}_7\text{Cl}_6$ ,  $\text{Tb}_7\text{Cl}_6$ . Массы атомов, длины связей и рассчитанные частоты приведены в табл. 14.4.

Таблица 14.7

Параметры лантаноидов

Элемент	La	Nd	Eu	Gd	Ho	Tb	Lu
Масса атома	138,405	744,2	151,96	257,2	164,93	158,925	274,97
Длина связи, Å	2,6	2,58	2,56	2,55	2,53	2,51	2,48
$\nu$ расчетн., $\text{см}^{-1}$	505,6	490,0	496,2	493,6	496,8	499,1	502,9
	226,5	433,5	435,5	434,6	435,6	436,4	437,6
		203,8	213,1	209,4	214,1	217,4	222,7

Отметим, что силовое поле для ряда  $\text{La—Lu}$  не варьировалось, хотя силовые постоянные несколько изменяются с изменением длин связей.

Расчет может быть усложнен за счет использования расширенной ячейки вплоть до ограничений, накладываемых программой [16].

**Некоторые эмпирические закономерности.** Экспериментальные исследования длинноволновой области (40—600  $\text{см}^{-1}$ ) проводились с целью отнесения и определения спектрохимических параметров  $\text{Ln—X—связей}$  ( $\text{X}=\text{Cl, Br, J, O, N, S}$ ) и установления способа локализации координационной связи [17, 18].

Проведено детальное исследование колебательных спектров комплексных анионов  $\text{LnX}_6^{3-}$  ( $\text{Ln}=\text{Nd}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Yb}$ ;  $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$ ) с привлечением расчетных данных [18]. При расчете использованы различные силовые поля, из которых наилучшим оказалось модифицированное валентно-силовое поле, а в области валентных колебаний и модифицированное поле Юри—Бредли. Анион  $\text{LnX}_6^{3-}$  имеет шесть колебаний, проявляющихся в области  $50\text{—}260\text{ см}^{-1}$  и табулированных совместно с расчетными данными в указанном обзоре [18]. Установлено, что: а) прочность связей  $\text{LnCl}_6^{3-}$  выше  $\text{LnBr}_6^{3-}$ ; б) силовая постоянная ( $f_{\text{LnCl}}$ ) для хлоридов убывает в ряду  $\text{Yb}, \text{Er}, \text{Dy}, \text{Gd}, \text{Nd}$  с ростом ионного радиуса лантаноида, в случае бромидов для  $f_{\text{LnBr}}$  выделены две группы  $\text{Yb} < \text{Er} \leq \text{Dy} < \text{Gd}$  и  $\text{Eu} < \text{Nd}$ ; в) силовая постоянная, характеризующая отталкивание между несвязанными атомами, растет от Cl к Br и с ростом ионного радиуса лантаноида.

Связь  $\text{Ln—N}$ , проявляющаяся в области  $200\text{—}500\text{ см}^{-1}$  для комплексов дипиридила и фенантролина [19], имеет значение  $350\text{—}380\text{ см}^{-1}$  в хелатах этилендиамина [20] и  $270\text{—}350\text{ см}^{-1}$  в изоцианатных комплексах типа  $[\text{Et}_4\text{N}]_3 \cdot [\text{Ln}(\text{NCO})_6]$  [21].

В изоцианатных комплексах существование  $\text{Ln—O}$ -связи подтверждено сдвигом полосы  $\nu_{\text{NCO}}$  в область низких, а полосы  $\nu_{\text{NCO}}^{\text{a.s}}$ —в область высоких волновых чисел (по сравнению со спектром  $\text{KNCO}$ ), полоса  $\nu_{\text{LnNCO}}$  в случае Sc лежит при  $353\text{ см}^{-1}$ , а в случае Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Yb закономерно изменяется с увеличением порядкового номера р.з.э. от  $296$  до  $268\text{ см}^{-1}$ .

К природе  $\text{Ln}^{3+}$  чувствительна также группа полос в области  $160\text{—}230\text{ см}^{-1}$ , смещающаяся в высокочастотную область на  $15\text{ см}^{-1}$  по ряду р.з.э.

Относительно колебаний связи  $\text{Ln—O}$  сравнительно мало данных: в спектрах ацетилацетонатов Pr, Nd, Eu, Gd, Dy, Er она расположена около  $420\text{—}432\text{ см}^{-1}$  и  $304\text{—}322\text{ см}^{-1}$ , а также  $620\text{—}650\text{ см}^{-1}$  (для смешанных колебаний  $\text{Ln—O}$  иного типа, чем  $\nu_{\text{C=O}}$ ). Силовые константы связи  $f_{\text{Ln—O}}$  увеличиваются с уменьшением длины связи  $\text{Ln—O}$ . Хотя связь  $\text{Ln(III)—O}$  считают ионной, предполагают [22], что увеличение растягивающих частот  $\text{Ln—O}$  обусловлено незначительным увеличением ковалентности в ацетилацетонатных комплексах путем  $\pi$ -связывания и увеличения массы центрального иона.

Расчет силовых постоянных  $f_{\text{LnO}}$  эмпирическим методом [23] (например,  $f_{\text{PrO}}=2,98\text{—}2,41$  мдин/А) отличается ( $f_{\text{PrO}}=2,10$ ) от значений, полученных [2] из более строгого метода Юри—Бредли. Весьма вероятно, что колебания при  $268\text{—}296\text{ см}^{-1}$  и  $353\text{ см}^{-1}$

в упомянутых выше изоцианатных комплексах тетраэтиламмония [23] принадлежат  $\text{Ln—O}$ -связи  $\text{Ln—OCN}$  группы. К такому выводу приводит обычно «жестко-жесткое» взаимодействие лантаноидов с амбидентными псевдогалогенидными ионами [24].

Теоретическая интерпретация групп по данным ИК-спектров поглощения может быть основана также на изменениях симметрии при координации лигандов. Например, в свободном виде нитрат-ион имеет конфигурацию плоского равностороннего треугольника—точечная группа симметрии  $D_{3h}$ . При возникновении координационной связи группа  $\text{NO}_3$  приобретает симметрию  $C_{2v}$ , что приводит к шести активным ИК полосам:  $A_1, 1030\text{ см}^{-1}$ ;  $B_2, 810\text{ см}^{-1}$ ;  $B_1, 1480\text{—}1530\text{ см}^{-1}$ ;  $1290\text{ см}^{-1}$ ;  $A_1, 740\text{ см}^{-1}$ ;  $B_1, 713\text{ см}^{-1}$ ) по сравнению с  $D_{3h}$  нитрат-группами, которые имеют три полосы:  $A_2, 831\text{ см}^{-1}$ ;  $E'_1, 1390\text{ см}^{-1}$ ;  $E'_1, 790\text{ см}^{-1}$  (дополнительный переход  $A_1, 1050\text{ см}^{-1}$  наблюдается только в Раман-спектрах [25]). Различия между бидентатной и монодентатной координацией нитрата не могут быть сделаны на основании только ИК-спектров, так как нитрат-группы имеют  $C_{2v}$  симметрию в обоих случаях.

Изучение ИК-спектров комплексов с сильно основными N-донорами—этилендиамином, диэтилентриамином и другими [25]—показало, что амин способен замещать нитрат-группу в координационной сфере. В серии этилендиаминных комплексов замещение происходит после Sm, Eu, тогда как в сериях ep-хелатов замещение происходит до Sm. Индукционное влияние связи р.з.э.—лиганд на связь  $\text{N—H}$  ослабевает по мере роста числа хелатированных лигандов во внутренней координационной сфере:  $\nu_{\text{NH}}$  смещены в область более низких частот в ряду  $\nu_{\text{NH}} > \nu_{\text{NO}_3} > \nu_{\text{Cl}} > \nu_{\text{Br}}$  в соответствии с теорией [26], объясняющей водородную связь между анионом и протонами  $\text{NH}$ -группы. Увеличение количества полос  $\text{N—H}$  колебаний приписывают неэквивалентным аминогруппам, а также отталкивающему взаимодействию между  $\text{N}=\text{H}$ -диполем и координированным ионом.

Характеристическое кольцо, проявляющееся при  $990\text{ см}^{-1}$  в  $\alpha$ -замещенных пиридинах, сдвигается в область более высоких частот ( $1015\text{ см}^{-1}$ ) при комплексообразовании (аналогичное наблюдалось также для комплексов переходных d-металлов [27]), что указывает на образование  $\text{Ln—N}$  связи в комплексах дипиридила, терпиридила и других лигандов [28]. Как было отмечено выше, прямым доказательством образования связи  $\text{Ln—N}$  является поглощение в области  $200\text{—}500\text{ см}^{-1}$  в хелатах бис-дипиридила и фенантролина, в то время как поглощение  $\text{Ln—Cl}$  и  $\text{Ln—Br}$  приписаны соответственно району  $200\text{—}260\text{ см}^{-1}$  и  $140\text{—}155\text{ см}^{-1}$ . В хелатах этилендиамина полоса в об-

ласти  $350\text{--}380\text{ см}^{-1}$  приписана одному из возможных валентных колебаний  $\text{Ln—N}$ .

Монотонное увеличение отмеченной частоты по всем лантаноидным сериям указывает на сильное связывание  $\text{Ln—X}$  с уменьшением радиуса иона металла.

Следует отметить, что изучение длинноволновой области спектра ( $600\text{--}40\text{ см}^{-1}$ ), где проявляется колебания связей  $\text{Ln—X}$  ( $\text{X}=\text{O}, \text{N}, \text{S}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ), представляет наибольший интерес. Удастся с достаточной уверенностью сказать, какие именно атомы в молекуле принимают участие в образовании координационной связи с ц. а. Если таких атомов оказывается несколько, то это является доказательством сложности самой координационной связи, образования связей типа хелатных и т. д.

В комплексах р.з.э. с  $\alpha$ -аминокислотами [29] полосы в области  $460\text{--}218\text{ см}^{-1}$  относятся к поглощению  $\text{Ln—O}$ , а поглощение  $\text{Ln—N}$  располагается в районе  $270\text{--}230\text{ см}^{-1}$ . Вычисленные силовые коэффициенты связей  $\text{Ln—O}$  ( $f_{\text{LnO}}$ , мдин/А) в комплексах  $\text{LnL}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  закономерно возрастают от 2,08 для Се до 2,19 для Yb (вклад ковалентной составляющей в указанном ряду [22]). Влияние аниона X проявляется в изменении  $f_{\text{LnO}}$ : в ряду Се—Yb замена  $\text{Cl}^-$  на  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  приводит к увеличению силового коэффициента связи на 0,12 мдин/А.

В ближней ИК области ( $600\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ ) комплексы р.з.э. изучались, главным образом, в связи с проблемой конкурентной координации [24].

На основе данных ИК спектров было установлено место локализации координационной связи в ряде комплексов р.з.э. с ди- и полидентатными органическими лигандами: тетраметилсульфоксидом (O-атом  $\text{S}=\text{O}$ -группы), салицилальгидразидом (вторичный амидный атом азота), салицилиден- и нафтилиденантралиновой кислотой (O, O-циклы),  $\alpha$ ,  $\beta$ -ненасыщенными  $\beta$ -кетоидами (N, O-хелаты), 1,2-этиленбисдифенилфосфин- и арсиноксидами (мостиковые группы с участием фосфорильного и арсенильного атомов кислорода), N-оксидами хинаялидиновой кислоты (O, N-связь), о-оксихинолином (атом кислорода окси- и N, O-групп), о-оксиацетофеноном и салициловым альдегидом (O, O-металлоцикл), тиомочевинной (S-атом), N-монооксидом-2,2'-дипиридиллом ( $\text{Ln—O}$ -связь при  $324\text{ см}^{-1}$ ), карбамидом, диметилформамидом (атом кислорода), бутил-фосфатом (фосфорильный и эфирный атомы кислорода), протонированными метилиминодиацетатами (атом кислорода ацетогруппы и, возможно, атом азота непротонированной карбоксильной группы), различных азотсодержащих шестичленных и пятичленных ге-

тероциклов (N-атомы пиридинового типа), жирных и ароматических аминов (атомы азота аминогруппы) [30].

Наиболее перспективной областью применения ИК спектроскопии является решение вопроса о способе координации иона р.з.э. к металлу, то есть о том, какой именно своей частью лиганд присоединяется к ц. а. и какое возмущение возникает в лиганде при его координации к металлу. Карбамид, содержащий две электроннодонорные группы, координируется с р.з.э. через атом кислорода: в спектрах безводных карбамидных комплексов ацетатов р.з.э. наблюдаются полосы поглощения в области  $1570\text{--}1550$  ( $\nu_{\text{as}}^{\text{COO}^-}$ ) и  $670\text{--}665\text{ см}^{-1}$  ( $\delta_{\text{COO}^-}$ ), что доказывает ионность характера связи  $\text{Ln—O}$  [31]. Судить о характере связи металл—лиганд в комплексах приходится на основании сопоставления со спектрами отдельно солей металлов и лигандов, поэтому важно, чтобы эти данные были сравнительными и достоверными. В случае рассматриваемых комплексов изменения полос, вызванные координацией, важно непосредственно проконтролировать, так как спектр самого карбамида полностью проанализирован [31].

Анализ колебательных спектров продуктов присоединения ДМФА к  $\text{Ln}(\text{ReO}_4)_3$  ( $\text{Ln}=\text{Ce—Lu}$  кроме Pm) (32) в сопоставлении с колебательными спектрами частого ДМФА и четырехводных перренатов р.з.э. показывает, что в случае аддуктов с ДМФА колебательные спектры  $\text{ReO}_4^-$  более просты, так как в спектрах отсутствует расщепление невырожденных компонент  $\nu_3(\text{F}_2)$  и частот  $\nu_1(\text{A}_1)$ . Это позволяет считать, что в обсуждаемых соединениях ионы  $\text{ReO}_4^-$  выполняют однотипную структурную роль полидентатных лигандов, причем, судя по расстоянию между компонентами  $\nu_3(\text{F}_2)$  и интенсивности  $\nu_1(\text{A}_1)$  можно констатировать, что возникающие координационные связи между р.з.э. и перренат-ионом по прочности такие же, как и в случае четырехводных перренатов р.з.э. Наблюдавшиеся в спектрах низкочастотные смещения полос, условно относимые к валентным колебаниям связей  $\text{C—O}$ , указывают, что координация молекул ДМФА ионами р.з.э. осуществляется через атомы кислорода, что подтверждается теоретическим анализом колебаний свободной и координационной молекулы ДМФА [33] (рис. 14.6).

При составлении матрицы  $\text{T}^{-1}$  использовали следующие геометрические параметры модели  $\text{LnOCHN}(\text{CH}_3)_2$ :  $r(\text{CO})=1,20\text{ \AA}$ ;  $r(\text{CN})=1,09\text{ \AA}$ ;  $r(\text{CN})=1,34\text{ \AA}$ ;  $r(\text{C}'\text{N})=1,45\text{ \AA}$ ;  $\angle\text{OCH}=\angle\text{OCN}=\angle\text{C}'\text{NC}'=120^\circ$ . Длину связи выбирали равной сумме ионных радиусов иона р.з.э. и кислорода и усредняли по

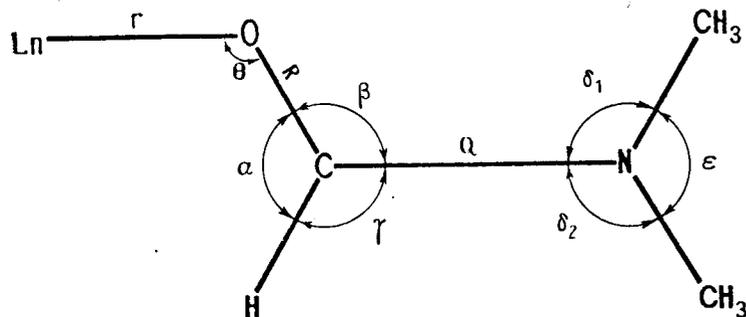
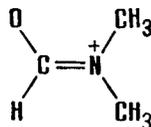


Рис. 14.6. Равновесная конфигурация и внутренние колебательные координаты модели  $LpOCHN(CH_3)_2$  [33]

ряду р.з.э. ( $r(LpO) = 2,37 \text{ \AA}$ ). Величину валентного угла  $LpOC$  варьировали в пределах  $0-175^\circ$ . Матрица, характеризующая распределение потенциальной энергии по внутренним координатам, является наиболее эффективным критерием для отнесения полос; почти во все низкочастотные колебания вносится определенный вклад со стороны валентного колебания  $\nu(LpO)$ ; значения вычисленных частот соответствует фиксированному значению величины угла  $\theta = 145^\circ$ , поворот связи  $LpO$  вокруг связи  $CO$  заметно сказывается на низкочастотных колебаниях модели  $LpOCHN(CH_3)_2$ . Сравнение силовых констант координированного и свободного ДМФА показывает, что при координации молекулы ДМФА через атом кислорода происходит понижение силовой постоянной связи  $CO$  (что находит свое отражение в небольшом низкочастотном сдвиге частоты валентного колебания данной связи). Последнее не касается силовой постоянной связи  $CN$ . На основании сравнения значений  $f_{CN}$  в изолированной молекуле ДМФА со значением силовой постоянной связи  $CN$  в координированной молекуле ДМФА констатирован факт некоторого упрочнения связи  $CN$ , что свидетельствует о большом вкладе структуры лиганда типа



При координации молекул ДМФА ионами р.з.э. происходит значительное перераспределение электронной плотности внутри молекулы ДМФА и последние, входя во внутреннюю координа-

ционную сферу ионов р.з.э., образуют довольно устойчивые связи с ц. и. ( $f_{LpO} = 1,9 \text{ мдин/\AA}$ ).

Хлориды и нитраты р.з.э. имеют одинаковое смещение полосы поглощения  $\Delta\nu_{P \rightarrow O} = 70 \text{ см}^{-1}$  в жидких сольватах  $LnX_3 \cdot X \cdot 3TBF$ ; в твердых бутилфосфатных комплексах [34] полоса валентного колебания координированной фосфорильной группы  $P \rightarrow O$  ( $1180 \text{ см}^{-1}$ ) более сильно сдвинута в низкочастотную область спектра ( $\Delta\nu_{P \rightarrow O} = 100 \text{ см}^{-1}$ ) и одновременно наблюдается сдвиг полос для эфирных  $P-O$ -группировок по сравнению со спектром свободного ТБФ. Появление полос, близких по интенсивности, в области  $900-1180 \text{ см}^{-1}$  свидетельствует о том, что связи  $P-O$ -групп, координированных ионом металла, имеют выравненный характер, то есть координация осуществляется равноценным образом через фосфорильный и эфирный кислород. Полоса поглощения  $1215-1120 \text{ см}^{-1}$ , отнесенная в соответствии с расчетом [35] к  $P=O$ -колебаниям оксиэтилендифосфоновой кислоты (ОЭДФК), расщепляется, очевидно, за счет образования водородных связей со спиртовой группой. В солях р.з.э. происходит смещение этой полосы к  $1150-1155 \text{ см}^{-1}$ , что обусловлено большим сдвигом  $\pi$ -электронной плотности при координации металла. Образование связи  $Lp-O$  приводит к смещению максимума  $970, 888 \text{ см}^{-1}$  и расщеплению полосы  $940 \text{ см}^{-1}$ , что может быть обусловлено несимметричной координацией металла. Небольшое отличие частот поглощения  $P-O$ -группы солей р.з.э. по сравнению с калийной солью позволяет судить о значительной степени ионности связи  $Lp-O$ . Вместе с тем в ряду  $La-Sm$  наблюдается уменьшение интенсивности полосы при  $990 \text{ см}^{-1}$  и незначительное смещение в высокочастотную область, что, вероятно, обусловлено увеличением эффективности заряда р.з.э. и ростом ковалентности связи  $Lp-O$ .

В связи с повышенным интересом к комплексам лантаноидов с аминокислотами и комплексами выполнено значительное количество работ по отнесению колебаний карбоксильной группы [29], определению ее степени ионности и ковалентности и возможности использования разности  $\Delta\nu = \nu_{COO}^{as} - \nu_{COO}^s$  для характеристики относительной прочности  $Lp-O$  связи. Исследование ИК-спектров оказалось также весьма полезным при решении вопроса об образовании кислых или средних солей р.з.э. с аминокислотами и комплексами.

В ближайшей ИК области ( $400-600 \text{ см}^{-1}$ ) спектральный сдвиг ионизированной карбоксильной группы ( $\Delta\nu_{COO^-}$ ) в ряду глицин- $\alpha$ -аланин-гистидин-триптофан возрастает с  $180$  до  $250 \text{ см}^{-1}$ , что говорит об усилении хелат-эффекта в указанном ряду.

Указанные корреляции пригодны для грубой оценки ионно-го или ковалентного характера связи  $\text{COO}-\text{Lp}$ ; значение  $\Delta\nu_{\text{COO}}$  повышается с увеличением степени ковалентности.

Сопоставление данных работ [17, 36] показывает, что полосы поглощения, связанные с колебаниями карбоксильной группы  $\text{COO}^-$  в случае пропионатов р.з.э. располагаются в тех же интервалах частот, как и для формиатов и ацетатов р.з.э. Разность частот  $\Delta\nu = \nu_{\text{COO}}^{\text{ас}} - \nu_{\text{COO}}^{\text{с}}$  в колебательных спектрах карбоксилатных соединений металлов отражает изменение прочности образующейся координационной связи между металлом и кислородом: увеличение соответствующей разности, в основном, благодаря высокочастотному сдвигу  $\nu_{\text{COO}}^{\text{ас}}$ , свидетельствует об увеличении прочности связи  $\text{Lp}-\text{O}$ . Однако следует иметь в виду, что непосредственная зависимость  $\Delta\nu$  от степени ковалентности связи  $\text{Lp}-\text{O}$  в некоторой мере осложняется изменением угла  $\text{C} \begin{matrix} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{matrix}$  при образовании связи с металлом, что наблюдается, например, в спектрах средних диэтилмалонатов р.з.э. [37].

Сопоставление величин  $\Delta\nu$  в спектрах пропионатов [36], ацетатов и формиатов [38] р.з.э. с теми же соединениями для щелочных металлов (преимущественно ионная структура) показывает, что характер связи  $\text{Lp}-\text{O}$  несущественно меняется при переходе от ацетатов к пропионатам р.з.э.: от  $\Delta\nu = 132 \text{ см}^{-1}$  у ацетатов до  $\Delta\nu = 140 \text{ см}^{-1}$  у пропионатов р.з.э., от  $\Delta\nu = 153 \text{ см}^{-1}$  у ацетатов до  $\Delta\nu = 143 \text{ см}^{-1}$  у пропионатов.

В длинноволновой ИК области ( $100-140 \text{ см}^{-1}$ ) пропионатов р.з.э. не удастся наблюдать ожидаемого увеличения прочности связи  $\text{LpO}$  с ростом порядкового номера р.з.э. Это обстоятельство, возможно, связано с незначительным вкладом ковалентности в связь  $\text{LpO}$ , либо эффект маскируется значительной шириной обсуждаемых полос. Тем не менее можно предполагать существование в карбоксилатных комплексах р.з.э. как хелатной, так и ионной структуры (по терминологии [39]). Полосы поглощения  $\nu_{\text{ас}}(\text{COO}^-)$  в спектрах гидроксиэтиламинодиацетатов р.з.э. иттриевой подгруппы [40] практически не изменяют своего положения по сравнению с поглощением средней соли калия. Величина  $\Delta\nu = \nu_{\text{ас}}(\text{COO}^-) - \nu(\text{COO}^-)$  несколько возрастает по мере увеличения атомного номера р.з.э., в связи с чем предполагается преимущественно ионный характер связи с увеличением доли ковалентности в конце ряда р.з.э. Расчет частот и форм колебаний иона метилиминодиуксусной кислоты (MJMDA) [41], а также использование данных по дейтерированным соединениям MJMDA привели к надежным корреляциям смещения полосы  $1095 \text{ см}^{-1}$  в спектре кислоты в область  $1075-1070 \text{ см}^{-1}$ , что яв-

ляется указанием на возникновение координационной связи  $\text{Lp}-\text{N}$  за счет свободной электронной пары атома азота. Исследование ИК спектров также оказалось весьма полезным при решении вопроса об образовании кислых или средних солей р.з.э.

Использование изотопического замещения при исследовании ИК спектров некоторых метилиминодиацетатов позволило надежно идентифицировать группу  $\text{OH}$  карбоксила— $3450 \text{ см}^{-1}$ , что подтверждено [42] расчетом частот и форм колебаний ионной модели MJMDA на ЭВМ. Появляется интенсивная полоса  $1620 \text{ см}^{-1}$ , соответствующая  $\nu_{\text{COO}}^{\text{ас}}$ , которая наблюдается также и у протонированных гидразиндиацетатов; поглощение при  $1410 \text{ см}^{-1}$  относят к  $\nu_{\text{COO}}^{\text{с}}$ . Поскольку в спектрах присутствуют полосы, характеризующие группу  $\text{COOH}$ , и отсутствует поглощение при  $1380 \text{ см}^{-1}$ , типичное для цвиттер-иона, можно полагать, что атом водорода находится не у атома азота, как это имеет место в кислых иминодиацетатах, а связан с кислородом ацетогруппы, то есть ион р.з.э. координирует в протонированных метилиминодиацетатах атомы кислорода ацетогруппы, атомы азота и, возможно, непротонированную карбоксильную группу.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Волькенштейн М. В. и др. Колебания молекул. М., 1973.
2. Ельяшевич М. А., Ковриков А. Б., Фан динь Кын. — Вестник БГУ, сер. 1, 3, 34(1972).
3. Ковриков А. Б. — Дисс. на соиск. учен. степени канд. физ.-мат. наук. Минск, 1974.
4. Ковриков А. Б., Фан динь Кын. — ЖПС, 14, 902(1971).
5. Ковриков А. Б. — ЖПС, 16, 714(1972).
6. Браун Д. Галогениды лантаноидов и актиноидов. М., 1972.
7. Gordy W. — J. Chem. Phys., 14, 305(1956).
8. Фан динь Кын. Дисс. на соиск. учен. степени канд. физ.-мат. наук. Минск, 1972.
9. Sangal N. K., Dixit L. — Ind. J. Pure and Appl. Phys., 12, 495(1974).
10. Forkington P. — J. Chem. Phys., 17, 1026(1949).
11. Lagnaudie M. — Compt. Rend., 234, 1150(1952).
12. Lagnaudie M. — J. Phys. et Radium, 15, 365(1954).
13. Виноградова В. Н., Годнев И. Н. Оптика и спектроскопия. М.—Л., т. 1, 1963, с. 76.
14. Александровская А. М., Виноградова В. Н., Годнев И. Н. Оптика и спектроскопия. Л., т. 3, 1967, с. 64.
15. Панюшкин В. Т. и др. — В кн.: Физические и математические методы в координационной химии. Кишинев, 1977, с. 17.
16. Ковриков А. Б. и др. — В кн.: Сборник аннотаций программ для молекулярной спектроскопии. Новосибирск, 1977, с. 68.

17. Chosa M., Ferraro J. R., Nakamoto K. — J. Inorg. and Nucl. Chem., 37, 1425(1975).
18. Chosa M., Ferraro J. R., Nakamoto K. — Coord. Chem. Rev., 12, 295(1974).
19. Sinha S. P. — J. Inorg. and Nucl. Chem., 28, 189(1966).
20. Петров К. И., Зайцев М. Г., Плющев В. Е. — ЖНХ, 18, 682(1973).
21. Dick R. L., Moller T. — J. Inorg. and Nucl. Chem., 35, 3781(1973).
22. Misumi S., Iwasaki N. — Bull. Chem. Soc. Japan, 40, 550(1967).
23. Menta P. C., Surana S. S. L., Tandon S. — Canad. J. Spectrosc., 18, 55(1973).
24. Гарновский А. Д., Осипов О. А., Булгаревич С. Б. — Успехи химии, 41, 648(1972).
25. Forsberg J. H. — Coord. Chem. Rev., 10, 195(1973).
26. Шигорин Д. Н. — Изв. АН СССР. Физика, 17, 536(1953).
27. Панюшкин В. Т. Дисс. на соиск. учен. степени канд. хим. наук. Ростов н/Д, 1967.
28. Golub N. M., Kora M. V., Skorenko V. W. — Anorg. All. Chem., 375, 302(1970).
29. Панюшкин В. Т., Буков Н. Н., Афанасьев Ю. А. — Коорд. химия, 2, 1550(1976).
30. Панюшкин В. Т. и др. — Успехи химии, 46, 2105(1977).
31. Котов В. В., Грибов Л. А. — ЖПС, 8, 848(1968).
32. Варфоломеев М. В. и др. — ЖНХ, 18, 669(1973).
33. Кравченко В. В., Петров К. И. — ЖНХ, 19, 343(1974).
34. Коровин С. С. и др. — ЖНХ, 20, 908(1975).
35. Храмов В. П., Кольцов А. А. — ЖНХ, 18, 2947(1973).
36. Петров К. И., Зайцев М. Г., Плющев В. Е. — ЖНХ, 18, 682(1973).
37. Зазарова Т. В., Лапицкая А. В., Пиркес С. Б. — ЖНХ, 19, 362(1974).
38. Sargker C. G. — J. Inorg. and Nucl. Chem., 31, 2815(1969).
39. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М., 1966, с. 167.
40. Храмов В. И. и др. — ЖНХ, 20, 890(1975).
41. Храмов В. П., Алнев Г. А., Дворникова Л. М. — ЖНХ, 18, 649(1973).
42. Maskdy J. B., Powell J. E., Spedding F. H. — J. Amer. Chem. Soc., 64, 2074(1962).

## Глава 15. СПЕКТРЫ ЯМР И ЭПР СОЕДИНЕНИЙ ЛАНТАНОИДОВ

**Определение геометрических параметров систем лантаноид—субстрат.** Индуцируемые ионами лантаноидов сдвиги (ЛИС) в спектрах ЯМР различных соединений оказываются весьма полезными для количественных расчетов молекулярных структур соединений р.з.э. в растворе. В частности, наибольшую информацию о структуре молекул можно получить, используя псевдоконтактные сдвиги ( $\Delta\rho_c$ ), индуцируемые лантаноидными сдвигающими реагентами (ЛСР) при координации с субстратом. В определении  $\Delta\rho_c$  возникает ряд трудностей.

Вследствие быстрого обмена между свободными и комплексованными состояниями лигандов в обычных условиях в спектрах ЯМР наблюдается как правило один усредненный сигнал. В этой связи первым шагом в использовании ЛИС является получение так называемого предельного сдвига, индуцированного лантаноидом.

Для этих целей используется совместное решение уравнений следующего типа:

$$\delta_i = \frac{1}{C} \left( \delta_0 c_0 + \sum_{i=1}^n \delta_i c_i \right) \quad (15.1)$$

$$K = \frac{[ML_n]}{[M] [L]^n}, \quad (15.2)$$

где  $K$ —константа устойчивости комплекса, образовавшегося в результате реакции  $M+nL \rightleftharpoons ML_n$ ;

$\sigma$  — наблюдаемый сдвиг;

$\sigma_0$  — сдвиг в отсутствие лантаноида;

$c_0$  — концентрация лиганда;

$c_i$  — концентрация комплекса  $i$  в растворе;

$n$  — стехиометрическое число.

Рассчитанный таким образом предельный сдвиг несет в себе

контактную и псевдоконтактную составляющие. Контактные сдвиги относятся к эффектам «через связь» и вызываются делокализацией спиновой электронной плотности.

Выражение для контактного сдвига имеет следующий вид:

$$\Delta c_{ij} = A_i \frac{\langle S_z \rangle_j}{g_N \beta_N} = F_i \langle S_z \rangle_j, \quad (15.3)$$

где  $A_i$  — постоянная сверхтонкого взаимодействия;

$\langle S_z \rangle_j$  — вычислены Голдингом и Халтоном [1], остальные индексы несут свой обычный смысл.

Зависимость  $\langle S_z \rangle_j$  от порядкового номера лантаноида представлена на рис. 15.1.

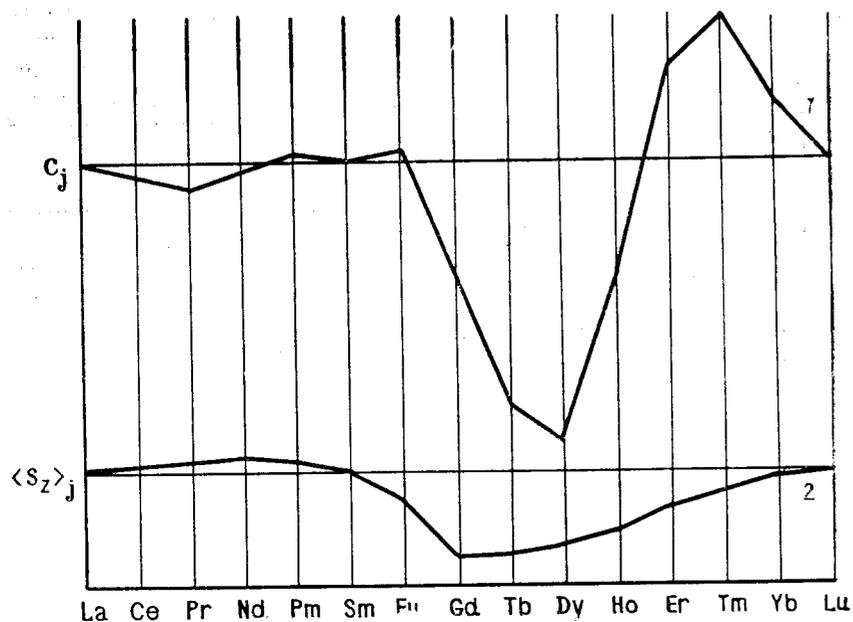


Рис. 15.1. Зависимость относительных величин  $C_j^D$  (1) и  $\langle S_z \rangle_j$  (2) от порядкового номера лантаноида

Как видно из уравнения (15.3), контактный сдвиг пропорционален члену  $F_i$ , значение которого зависит от рассматриваемого ядра  $i$  и не зависит от используемого иона лантаноида, и члену  $\langle S_z \rangle_j$ , значение которого зависит только от используемого иона лантаноида и не зависит от рассматриваемого ядра. Таким образом, контактный сдвиг несет информацию относи-

тельно трансмиссии спиновой плотности через  $\sigma$ - и  $\pi$ -связи. Исследование контактных сдвигов может быть полезным при изучении химических связей в системах ЛСР-субстрат.

Согласно теории Блини [2], вызываемый лантаноидами псевдоконтактный сдвиг  $\Delta c_{ij}$  описывается следующим уравнением:

$$\Delta c_{ij} = -\{g^2 \beta^2 J(J+1)(2J-1)(2J+2)/[60(kT)^2]\} R^{-3} F'', \quad (15.4)$$

где  $F'' = D_z(3\cos^2\theta - 1) + (D_x - D_y)\sin^2\theta \cos 2\varphi$ , а  $D_x + D_y + D_z = 0$ ;

$R$  — расстояние лантаноид—резонирующее ядро;

$\theta, \varphi$  — направляющие углы вектора  $R$ .

В случае аксиальной симметрии уравнение (15.4) приобретает следующий вид:

$$\Delta c_{ij} = \frac{G_j^D}{T^2} \left\langle \frac{3\cos^2\theta - 1}{R^3} \right\rangle_i = G_i C_j^D, \quad (15.5)$$

где  $C_j^D$  — коэффициент, зависящий от лантаноида. Зависимость изменения  $C_j^D$  в ряду лантаноидов приведена на рис. 15.1. Дипольный сдвиг пропорционален члену  $G_i$ , который зависит от геометрического расположения рассматриваемого ядра, и члену  $C_j^D$ , который зависит только от лантаноида. По теории Блини  $G_i$  пропорционален  $T^{-2}$ , в то время как Голдинг [3] показал, что зависимость имеет силу в пределах 10% (за исключением  $f^5$ - и  $f^6$ -элементов) в области температур 200—400° К. Однако, несмотря на указанную неточность, отмеченное свойство псевдоконтактного сдвига зачастую используют для разделения ЛИС на составляющие, что оказывается возможным ввиду зависимости контактного сдвига от  $T^{-1}$ .

Итак, используя  $\Delta c_{ij}$ , можно получить информацию о структуре молекул в растворах [4]. Уравнение (15.5) преобразуется к виду

$$\Delta c_{ij} = A(3\cos^2\theta_i - 1)/R_i^3, \quad (15.6)$$

где  $R_i$  — расстояние лантаноид—резонирующее ядро;

$\theta_i$  — угол, образованный главной магнитной осью образованного комплекса и радиус-вектором;

$A$  — константа для данного соединения.

В связи с резко возросшим количеством работ, в которых используется уравнение (15.6) для расчета структур молекул в растворе, необходимо отметить данные, заставляющие критически отнестись ко многим, полученным с использованием метода

ЛСР, структурам. Поводом для этого может служить, например, работа [5], в которой рассчитанные по данным ЯМР расстояния  $L_n-O$  составляют 1,9—3,2 Å, в то время как  $L_n-O$ , полученные кристаллографическим методом [6, 7], 2,4—2,6 Å. Кажется странным и вывод [8] о нечувствительности метода ЛСР к расстоянию лантаноид—субстрат; зачастую [9—11] рассчитанные по уравнению (15.6) структуры не соответствовали константам спин-спинового взаимодействия. В связи с вышеизложенным представляет интерес рассмотрение вопроса о природе расхождений между параметрами структур, полученных по методу ЛСР. Авторы многих работ почти единодушны во мнении, что указанные расхождения можно устранить более точным и полным описанием внутреннего вращения молекул [12]. С другой стороны, в литературе не уделяется должного внимания обработке экспериментальных данных: статистической точности оцениваемых параметров и исследованию их функциональной зависимости.

Как было отмечено выше, логическим развитием исследований методом ЯМР с использованием уравнения (15.6) явилось решение следующей спектральной задачи: разделение суммарного сдвига на контактную Ферми и псевдоконтактную составляющие. Эта формулировка, называемая нами далее прямой спектральной задачей (ПСЗ), подразумевает наличие данных о геометрических параметрах исследуемого комплекса ЛСР—субстрат и дает единственное значение  $\Delta\rho_c$ . Отличная ситуация наблюдается в решении обратной спектральной задачи (ОСЗ)—расчете структурных параметров на основании величины  $\Delta\rho_c$ . В случае ОСЗ нахождение единственного решения кажется весьма сомнительным, так как применяемые при расчетах математические модели, описывающие связь  $\Delta\rho_c$  с геометрическими параметрами  $\Theta$  и  $R$ , входящими в уравнение (15.6), в случае аксиальной симметрии имеют в своей основе выражения типа

$$\frac{\Delta\rho_i}{\Delta\rho_j} = \frac{3\cos^2\theta_i - 1}{R_i^3} \cdot \frac{R_j^3}{3\cos^2\theta_j - 1} \quad (15.7)$$

Выражения типа (15.7), включающие в себя отношение псевдоконтактных сдвигов двух ядер исследуемого соединения, позволяют исключить из рассмотрения константу  $A$ .

В подобной постановке ОСЗ приводит к сложной в математическом отношении задаче—решению уравнения с  $2n$  неизвестными, связанными нелинейно ( $n$ —количество описанных математической моделью групп резонирующих ядер). В то же вре-

мя необходимым условием однозначного определения независимых параметров является наличие равенства между количеством искомых параметров и линейно-независимых уравнений. Таким образом, ОСЗ в случае использования ЛСР является неопределенной, а следовательно, имеет бесконечное множество решений.

Математические модели поиска экстремума функции, то есть определение независимых параметров, в нелинейном случае сформулированы в [13—15] и представляют собой различные методы последовательных приближений, при которых с начальной точки зрения решается ПСЗ, результаты вычислений сравниваются с экспериментально найденными величинами (в данном случае химических сдвигов) до достижения удовлетворительного согласия вычисленных и экспериментальных данных. Во всех случаях математическая модель, создаваемая на основании уравнения (15.6), записывается в следующем виде:

$$y = f(\Theta, R) + \epsilon, \quad (15.8)$$

где  $\bar{\Theta} = \Theta_1, \Theta_2, \dots, \Theta_n$ ,

$R = R_1, R_2, \dots, R_n$ ;

$\epsilon$ —случайная ошибка с математическим ожиданием, равным нулю;

$E(\epsilon) = 0$  и дисперсией  $V(\epsilon) = \sigma^2 \cdot \sigma^2$  можно оценить из параллельных наблюдений.

Предполагая, что модель (15.8) адекватно отображает связь между независимыми параметрами, при выборе наиболее вероятных параметров критерием, как правило, служит достижение определенного заранее заданного уровня суммы квадратов отклонений для модели и имеющихся данных:

$$S(\Theta, R) = \sum_{n=1}^k \{y - f(\Theta, R)\}^2. \quad (15.9)$$

Для интерпретации вышеизложенных рассуждений и проведения конкретных расчетов рассмотрим систему р.з.э.—изохинолин, изученную ранее [16]. Величины  $\Delta\rho_c$  (табл. 15.1), использованные для расчетов, взяты из того же источника.

Для расчетов использовались программа: CONFIGR [17], ONMOSM [18] и FLEXIPLEX [15]. Задача оценки параметров нелинейной модели решалась в них методом конфигурации и симплексным методом. При подготовке данных для расчета по

Таблица 15.1

## Внутренние координаты изохинолина

Ядро	Координаты			$\frac{\Delta H}{H_0}$ расч.
	X	Y	Z	
H-1	-2,157	0,0	-0,454	100
H-3	2,157	0,0	-0,454	100
H-4	2,157	0,0	-2,648	39,74
H-5	0,950	0,0	-4,722	22,50
H-7	-1,204	0,0	-2,303	14,23

программе ONMOSM учитывалось, что представленные в табл. 15.1 величины  $\Delta p_c$  получены с точностью  $\pm 3\%$ , в связи с чем данные моделировались с нормальным распределением и вышеуказанной ошибкой.

В табл. 15.2 приведены типичные расчетные значения оцениваемых параметров системы р.э. — изохинолин для различных математических моделей.

Таблица 15.2

Зависимость расчетных значений параметров системы р.э. — изохинолин от начальных условий по программам ONMOSM и GONFIGR

*	$\theta_n$ , рад			$R_n$ , Å		
	n = 3	n = 4	n = 5	n = 3	n = 4	n = 5
1	0,55	0,2	0,3	2,6	4,0	8,2
2	0,89	0,23	0,91	2,85	4,13	8,05
1	0,8	0,5	0,1	5,0	5,5	6,0
2	0,12	0,22	0,48	4,99	5,46	6,65
1	0,52	0,3	0,1	4,0	6,5	8,3
2	0,59	0,37	0,12	4,06	6,57	8,36
1	0,78	0,48	0,17	2,8	4,5	6,3
2	0,74	0,43	0,21	2,83	4,55	6,35
1	0,85	0,85	0,85	8,0	8,0	8,0
2	0,86	0,58	0,691	8,12	8,14	8,18
1	0,698	0,384	0,148	3,5	5,9	7,5
2	0,66	0,346	0,194	3,52	5,95	7,55

\* 1 — начальные приближения;  
2 — расчетные параметры.

Математическая модель:

$$Y = \frac{3\cos^2 \theta_i - 1}{R_i^3} \left( \frac{R_j^3}{3\cos^2 \theta_j - 1} - \frac{R_k^3}{3\cos^2 \theta_k - 1} \right).$$

Во всех случаях поиск велся в следующих границах

$$0,06 < \theta < 0,91 \text{ рад}; 2,5 < R < 8,5 \text{ Å};$$

$$S(\theta, R) = 10^{-5}.$$

Как видно из приведенных данных некорректное задание начальных приближений может привести к получению физически невозможных значений  $\theta$  и  $R$ .

Зачастую критерий однозначности видят в сходимости системы следующего типа:

$$\frac{\Delta p_{c1}}{\Delta p_{c2}} = \frac{3\cos^2 \theta - 1}{R_1^3} \cdot \frac{R_2^3}{3\cos^2 \theta_2 - 1}$$

$$\frac{\Delta p_{c1}}{\Delta p_{c3}} = \frac{3\cos^2 \theta_1 - 1}{R_1^3} \cdot \frac{R_3^3}{3\cos^2 \theta_3 - 1} \quad (15.10)$$

$$\dots$$

$$\frac{\Delta p_{c1}}{\Delta p_{cn}} = \frac{3\cos^2 \theta_1 - 1}{R_1^3} \cdot \frac{R_n^3}{3\cos^2 \theta_n - 1}$$

Однако в этом случае наблюдается множество решений (15.10). Приведенные данные табл. 15.3 для модели адекватной (15.10) подтверждают неоднозначность полученных при этом параметров.

Таблица 15.3

Зависимость расчетных значений параметров от начальных условий для системы (15.10) по программе ELEX

*	$\theta_n$ , рад.			$R_n$ , Å		
	n = 3	n = 4	n = 5	n = 3	n = 4	n = 5
1	0,5	0,25	0,2	3,8	5,3	6,9
2	0,51	0,17	0,214	3,81	5,26	6,91
1	0,8	0,42	0,25	4,0	6,0	7,8
2	0,81	0,34	0,26	4,01	6,16	7,81

\* 1 — начальные приближения;  
2 — расчетные параметры;  
 $S(\theta, R) = 5 \times 10^{-5}$ .

При заданной статистической надежности эксперимента все допустимые значения нелинейных моделей в условиях недостаточности экспериментальных значений, в том числе и приведенные в табл. 15.3, находятся в некотором гиперэллипсоиде, размерность которого определяется количеством оцениваемых параметров, и некоторые дополнительные сведения о множестве решений, позволяющие сократить область допустимых значений параметров, можно получить благодаря его геометрической интерпретации.

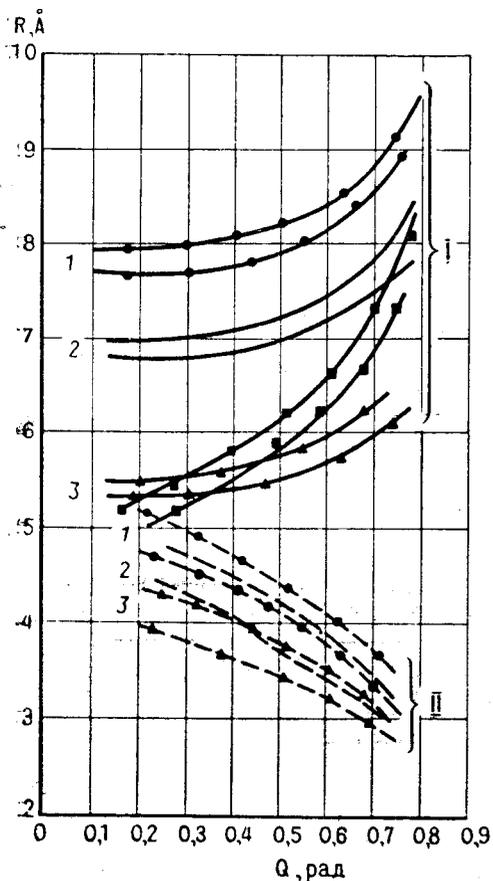


Рис. 15.2. Контуры сечений множества решений ОСЗ в координатах:  $Q_1 - R_5$  (1) и  $Q_1 - R_1$  (2)

Одним из способов исследования множества решений является «метод сеток», который был успешно применен для изучения аддуктов ЛСР с пирролами [19]. Вторым перспективным для уравнений типа (15.7) методом заключается в следующем: после выхода на множество решений, осуществляемого любым итерационным методом, то есть оценки параметров с заданной точностью, вычерчиваются контуры суммы квадратов. Если параметров в модели более двух, получают проекции сечений множества на двумерные координаты. На рис. 15.2 показаны характерные проекции сечений множества допустимых параметров для четырехпараметрной (содержащей информацию от двух групп протонов) и шестипараметрной (содержащей информацию от трех групп протонов) математических моделей псевдоконтактных сдвигов, вызываемых ЛСР в

молекуле изохинолина. Сечения получены с помощью программы ONMOSM. Расчет приблизительно 100(1- $\alpha$ )% доверительных областей параметров проводился с помощью следующего выражения:

$$S(\theta, R) = S(\theta, R) \left( 1 + \frac{p}{n-p} \right) F(p, n-p, 1-\alpha), \quad (15.11)$$

где  $n$ —число параллельных наблюдений;

$p$ —число параметров модели;

$F$ —критерий Фишера, типичный для  $\frac{p}{n-p}$  числа степеней

свободы;

$\alpha$ —уровни значимости; обычно  $\alpha=0,01, 0,05, 0,1$ .

Картинки сечения строились стандартной подпрограммой PLOT, включенной в программу ONMOSM. Во избежание наложений на рис. 15.2 приведены только 95%-ные доверительные области. Приведенные проекции сечения на координаты  $\theta, R$  показывают функциональную зависимость между геометрическими параметрами, входящими в математические модели, включающими как шесть, так и четыре оцениваемых параметра. Как и следовало ожидать, наблюдается четко выраженная зависимость между начальными приближениями параметров и их положением в координатной плоскости.

Степень неоднозначности можно несколько снизить путем совместного рассмотрения математических моделей, включающих исходные параметры в различной функциональной связи и уширение наблюдаемых сигналов, вызываемых лантаноидами. Для этого можно использовать тот факт, что гиперэллипсоиды допустимых значений четырех- и шестипараметрных математических моделей с измененной функциональной связью не совпадают. Следовательно, не совпадают и проекции их сечений. Рассматривая различные математические модели, включающие в себя одни и те же параметры, можно ожидать, что проекции сечений пересекутся в точке, удовлетворяющей всем моделям. Разумеется, данные точки «расплывутся» до некоторой области, обусловленной неточностью в определении  $\Delta\nu_{CS}$ , однако «расплывшиеся» области во много раз сократят рассматриваемое множество решений.

Дополнительную информацию о структуре исследуемых объектов можно получить, наблюдая уширение сигналов, вызываемое лантаноидами, в частности, ионами  $Gd^{3+}$  [20]:

$$\frac{1}{T_2} = B \left( \frac{1}{R} \right)^6, \quad (15.12)$$

где  $B$ —коэффициент пропорциональности, остальные символы несут свой обычный смысл.

Отношение уширений для двух кривых поглощения одной молекулы приводит к следующей зависимости:

$$\frac{T_{2i}}{T_{2j}} = \left(\frac{R_i}{R_j}\right)^6, \quad (15.13)$$

что в координатах  $R_i R_j$  представляет собой уравнение прямой

$$R_i = K_{ij} R_j \quad (15.14)$$

с угловым коэффициентом  $K_{ij} = \sqrt[6]{\frac{T_{2j}}{T_{2i}}}$ .

Рассматривая уравнение (14.14) совместно с математической моделью, содержащей четыре параметра уравнения (15.7), можно получить зависимость между параметрами  $\Theta_i$  и  $\Theta_j$ :

$$\Theta_i = \arccos \sqrt{\frac{1}{3} \left[ (3 \cos^2 \Theta_j - 1) K_{ij} \frac{\Delta \rho c_i}{\Delta \rho c_j} + 1 \right]}. \quad (15.15)$$

Совместное наблюдение доверительных областей, полученных методом совмещения проекций и уравнений (15.14) и (15.15) в координатах  $R_i R_j$  и  $\Theta_i \Theta_j$ , можно использовать для проверки и отбора рассчитанных данных. В случае получения расчетных данных, отличных от истинных, не происходит наложения совмещений доверительных областей. Подобный подход позволяет целенаправленно использовать расчетные данные, полученные при произвольном выборе начальных приближений, в качестве исходных значений параметров при последующих расчетах.

Приведенные на рис. 15.3 совмещения доверительных областей шестипараметрных моделей и уравнений (15.14) в координатах  $R_i R_j$  наглядно показывают эффективность такого подхода при изучении множества решений ОСЗ, так как только при соответствии расчетных значений истинным наблюдается наложение как в координатах  $R_i R_j$ , так и в координатах  $\Theta_i \Theta_j$  при  $i, j = 1, \dots, n$ .

В развитии исследований множества решений ОСЗ, вероятно, окажется полезным выдача проекций сечений, введенных в ЭВМ уравнениями (15.14) и (15.15), на дисплей для осуществления диалогового режима работы. Можно указать также на возможность использования метода автоматического проектирования в решении ОСЗ без применения итерационных методов. В этом случае используются функциональные зависимости, связывающие параметры, а уравнения математических моделей преобразуются к виду:

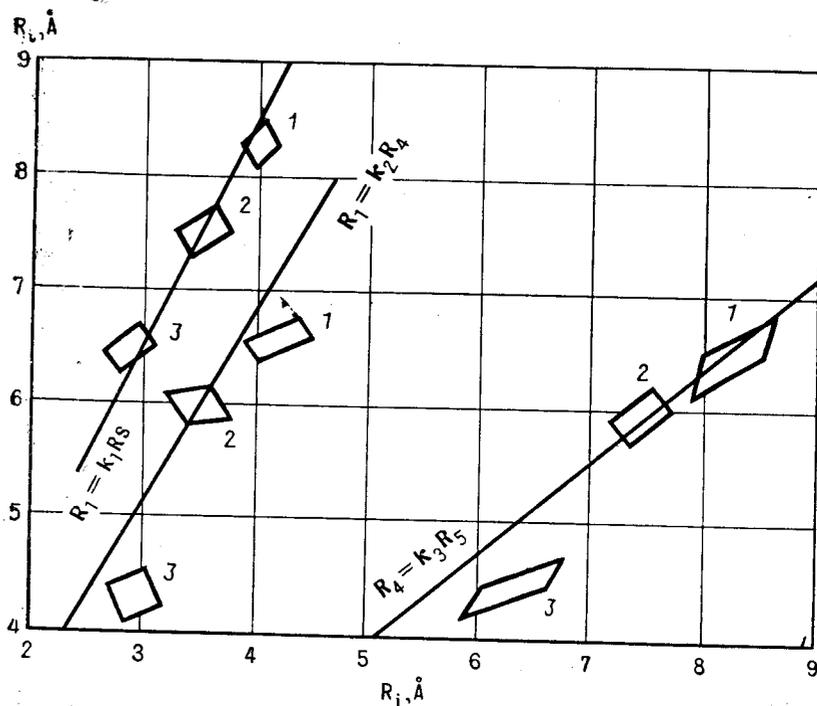


Рис. 15.3. Совместное рассмотрение доверительных областей, полученных наложением контуров сечений различных математических моделей и уравнений типа (15.4.) в координатах  $R_i R_j$

$$\Theta_j = f_1(y_i, \bar{\Theta}_i, \bar{R}_i), \quad \bar{\Theta}_i = \Theta_i - \Theta_j,$$

$$R_j = f_2(y, \bar{\Theta}_i, \bar{R}_i), \quad \bar{R}_i = \bar{R}_i - R_j. \quad (15.16)$$

Таким образом, можно получить проекции на любые координатные области и рассматривать их совместно с уравнениями (15.14), что в итоге приводит к результатам, подобным полученным с использованием ЭВМ.

В дополнение к вышеизложенным соображениям, развитым нами, следует отметить также другие подходы, развитые в работах последних лет. Предложен [21] быстрый и удобный способ определения положения атома лантаноида относительно молекулы субстрата (некоторые производные адамантена) по экспериментально наблюдаемому ЛИС в спектрах ПМР. При этом

проводилось варьирование геометрии комплекса ЛСР — субстрат для получения минимума квадратичного расхождения совокупностей экспериментальных и рассчитанных величин ЛИС; определены допустимые неточности задания нулевых приближений. Аналогичный подход, а также дополнительные экспериментальные данные об уширении сигналов в спектрах ЯМР при образовании комплексов с  $Gd(DPM)_3$  и величины ядерного эффекта Оверхаузера позволили авторам [22] учитывать обменное усреднение наблюдаемого ЛИС по различным ротамерам.

Как было показано авторами [23], на примере изучения систем: алкилтиазолы (или бензтиазолы) — ЛСР нахождение координат лантаноида методом наименьших квадратов некорректно. На карте среднеквадратичных отклонений ( $S$ ) имеется не одна, а несколько областей, которым отвечают малые значения  $S$ , причем абсолютный минимум может находиться в области, неприемлемой с химической точки зрения. Поэтому авторы предложили метод, основанный на построении карты отклонений и выборе на ней той из областей минимума  $S$ , которая отвечает различным длинам и направлениям связей координационный центр — лантаноид. Для аддуктов с производными тиазола найдено расстояние  $Eu-N$  2,2—2,5 Å и угол  $\Theta$  (от  $-28$  до  $52^\circ$ ) между осью неподеленной пары электронов атома азота и направлением связи  $Eu-N$ .

Исследования [24], проведенные двумя независимыми методами: с использованием ЛСР и путем определения констант спин-спинового взаимодействия протонов, хорошо совпадают между собой, что свидетельствует о целесообразности использования обоих методов при изучении конформаций аминокислот.

Предложен [25] простой стохастичный подход к моделированию ЛИС в случае бидентатных субстратов. Проверка выполнена на исследовании спектров ПМР ряда метилфенил- и дифенилсульфонов и метилфенилсульфоксидов; в качестве ЛСР использован  $Rg(FOD)_3$ . Показана эффективность предложенного подхода и найдено, что из всех возможных мест присоединения к субстрату ЛСР выбирает наименее сферически затрудненное. В сульфонах из двух атомов кислорода предпочтительным для комплексообразования является атом, удаленный от орто-заместителя.

**Исследование методом динамического ЯМР.** Расчет констант скоростей реакций и их активационных параметров на основе изучения температурных изменений спектров ЯМР составляет основное содержание динамического ЯМР (ДЯМР) [26].

Теория влияния химического обмена на ширину и положение

линий поглощения в спектрах ЯМР в комплексах парамагнитных металлов была предложена Свифтом и Конником [27] и в дальнейшем развита Фиатом и другими [28, 29] в рамках феноменологических уравнений Блоха, модифицированных Мак Коннелом [26].

Пусть некоторое магнитное ядро  $X$  в результате химического обмена в течение времени  $\tau_A$  находится в химическом окружении  $A$  и в течение времени  $\tau_B$  в химическом окружении  $B$ . В нашем случае  $A$  — молекулы в растворе,  $B$  — координированные молекулы. Модифицированные уравнения Блоха для такой системы можно записать следующим образом:

$$-\left[\frac{1}{T_{2A}} + \frac{1}{\tau_A} - i(\omega_A - \omega)\right]G_A + \frac{G_B}{\tau_B} = i\omega_1 M_0^A,$$

$$\frac{G_A}{\tau_A} - \left[\frac{1}{T_{2B}} + \frac{1}{\tau_B} - i(\omega_B - \omega)\right]G_B = i\omega_1 M_0^B, \quad (15.17)$$

где  $G_A = U_A + V_A$ ,  $M_0^A$  и  $T_{2A}$  — комплексная поперечная намагниченность, равновесная  $z$  — намагниченность и поперечное время релаксации для ядер  $X$  в  $A$  — окружении соответственно. На практике реакции обмена происходят в условиях избытка лиганда, то есть  $[A] \gg [B]$ ,  $\frac{1}{\tau_B} \gg \frac{1}{\tau_A}$  и  $M_0^A \gg M_0^B$ , поэтому при

решении связанных уравнений (15.17) достаточно ограничиться приближением  $v = v_A + v_B \approx v_A$ . Поскольку подробное решение этих уравнений достаточно громоздко, запишем лишь конечный результат [28]:

$$v = K \frac{S}{S^2 + T^2}, \quad (15.18)$$

где  $K = -\gamma H_1 M_0^A$ ;

$$S = \frac{1}{T_{2A}} + \frac{1}{\tau_A} \frac{\frac{1}{T_{2B}^2} + \frac{1}{T_{2B}\tau_B} + \Delta\omega_B^2}{\left(\frac{1}{T_{2B}} + \frac{1}{\tau_B}\right)^2 + \Delta\omega_B^2} = \frac{1}{T_{2A}} + R; \quad (15.19)$$

$$T = \Delta\omega_A + \frac{\Delta\omega_B}{\tau_A \tau_B \left[ \left(\frac{1}{T_{2B}} + \frac{1}{\tau_B}\right)^2 + \Delta\omega_B^2 \right]}, \quad (15.20)$$

где  $\Delta\omega_A = \omega_A - \omega$ ,  $\Delta\omega_B = \omega_B - \omega$ ,  
 $\omega_A$  — резонансная частота ядер X в А-окружении и  $\omega_B$  — то же для В-окружения в отсутствие химического обмена (рис. 15.4).

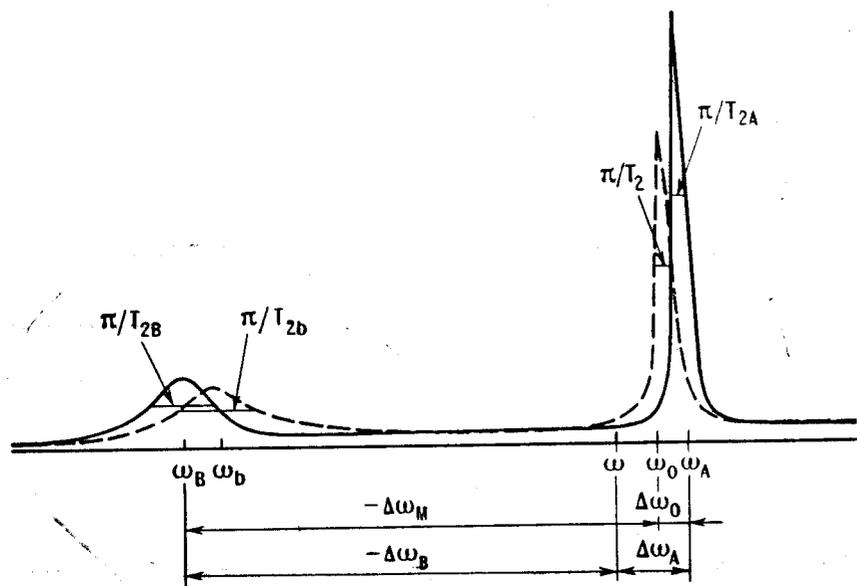


Рис. 15.4. Спектры поглощения ЯМР обменивающейся системы: сплошной линией показан спектр в отсутствие обмена, пунктирной — при медленном обмене по данным работы [28]

Форма линии поглощения при наличии обмена, описываемая выражением (15.18), будет очевидно, лоренцевой с  $1/S$ , являющейся шириной на полувысоте, при условии, что выражение (15.19) для  $S$  не будет зависеть от частоты. В действительности, как заметили авторы [28], более общим будет случай, когда  $R$  не зависит от частоты. Показано [28], что форму линии поглощения можно считать лоренцевой при условии, что

$$\left| \frac{dR}{d\omega/\omega = \omega_a} \right| \ll \frac{R(\omega_a)}{\frac{1}{T_{2A}}}, \quad (15.21)$$

где  $\omega_a$  — резонансная частота для ядер X в А-окружении при наличии химического обмена. Из неравенства (15.21) следует

$$P_M \ll T_2/T_{2P} = T_{2A}/T_{2A} + T_{2P}, \quad (15.22)$$

где  $P_M = \tau_B/\tau_A, \frac{1}{T_2}$  — экспериментально наблюдаемая скорость релаксации для А-окружения,  $\frac{1}{T_{2p}} = \frac{1}{T_2} + \frac{1}{T_{2A}}$  — парамагнитное уширение линии. Заметим, что все релаксационные эффекты, вызванные присутствием парамагнитного иона, содержатся именно в выражении для  $\frac{1}{T_{2p}}$ , которое можно записать как

$$\frac{1}{T_{2p}} = \frac{P_M}{\tau_M} \frac{1/T_{2M}^2 + 1/T_{2M} \tau_M + \Delta\omega_M^2}{(1/T_{2M} + 1/\tau_M)^2 + \Delta\omega_M^2}, \quad (15.23)$$

где  $\Delta\omega_M = \omega_B - \omega_A$ .

Величина наблюдаемого сдвига легко получается из (15.20) при условии  $T(\omega_a) = 0$ . Полагая  $\Delta\omega_A = \omega_A - \omega_a$ , имеем

$$\Delta\omega_a = \frac{P_M}{\tau_M^2} \frac{\Delta\omega_M}{(1/T_{2M} + 1/\tau_M)^2 + \Delta\omega_M^2}. \quad (15.24)$$

Дальнейший анализ парамагнитного уширения удобнее проводить в предельных случаях медленного и быстрого обмена. Так, при условиях медленного обмена, то есть когда  $\Delta\omega_M^2 \gg \frac{1}{T_{2M}^2}; \frac{1}{\tau_M^2}$ , или когда  $\frac{1}{T_{2M}^2} \gg \Delta\omega_M^2; \frac{1}{\tau_M^2}$ , получаем [27]

$$\frac{1}{T_{2p}} = \frac{P_M}{\tau_M}. \quad (15.25)$$

При условиях быстрого обмена, когда  $\frac{1}{\tau_M^2} \gg \Delta\omega_M^2; \frac{1}{T_{2M}^2}$ ,

$$\frac{1}{T_{2p}} = P_M \tau_M \Delta\omega_M^2. \quad (15.26)$$

Таким образом, появляется возможность экспериментального изучения температурной зависимости  $\tau_M$ . Дальнейшую обработку данных ЯМР можно проводить в рамках теории абсолютных скоростей реакций. Параметры активации связаны с временем жизни молекулы в координационной сфере известным соотношением Эйринга [29]

$$\tau_M = \left( \frac{k_B T}{h} \right)^{-1} \exp \left( \frac{\Delta H^\ddagger}{RT} - \frac{\Delta S^\ddagger}{R} \right). \quad (15.27)$$

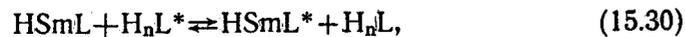
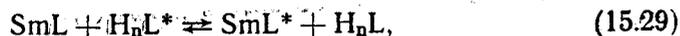
На практике часто определяют энергию активации по наклону кривой из зависимости  $\ln k_M = f\left(\frac{1}{T}\right)$ , где  $T$  — абсолютная температура,  $k_M = \frac{1}{\tau_M}$  — константа скорости;

$$E_a = -R \frac{\partial(\ln k_M)}{\partial\left(\frac{1}{T}\right)} \quad (15.28)$$

В заключение отметим, что более надежные данные по кинетике лигандного обмена получены авторами [30] путем полного анализа формы линий, когда константы скорости вычисляются путем построения теоретических спектров с параметрами, подгоняемыми с помощью итерационных методов на ЭВМ. В то же время этот метод значительно более трудоемок.

Количество работ по изучению соединений р.з.э. методом ДЯМР крайне мало. В качестве примеров использования метода ДЯМР можно рассмотреть экспериментальные данные работ [31—33], в которых исследована зависимость ширины сигналов или расстояния между ними от температуры образца, pH раствора, концентрации реагентов, природы ЛСР. Предполагая, что реакция лигандного обмена определяет ширину сигналов в спектрах ЯМР, вычислены [33] скорости обмена между свободной и связанной ЕДТА в присутствии хлорида самария (III).

В кислой области ( $pD < 4$ ) существует равновесие между нормальным ( $SmL$ ) и протонированным ( $HSmL$ ) комплексами ЕДТА: между протонированной и координированными с самарием карбоксильными группами осуществляется быстрый обмен положениями, что приводит к уширению сигналов ПМР, но не отражается на их положении; присоединение второго протона (к атому азота) приводит к смещению и дальнейшему уширению сигналов, в депротонированном комплексе также осуществляется быстрый обмен между свободными (протонированными) и связанными группами лигандов. При соотношениях  $SmCl_3$ : ЕДТА 1:2 наблюдается медленный обмен между свободными и связанными лигандами ( $\Delta E \cong 8,3$  ккал/моль;  $\Delta S = 27$  э. е.):

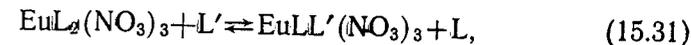


где  $n$  — степень протонирования ЕДТА. Для реакций типа (15.29) константы скорости увеличиваются в ряду  $HL < H_2L < < H_3L < H_4L$ .

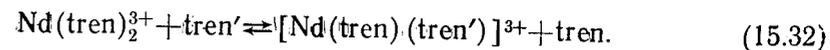
Результаты изучения температурной зависимости использованы для расчета энергии и энтропии активации лигандного обмена [32, 33]; зависимость уширения от природы ЛСР в системах: пинаколин —  $Ln(FOD)_3$ , где  $Ln = Yb, Pr, Dy, Ho, Gd$  проанализирована в [31]: время жизни в связанном состоянии ( $\tau_M$ , сек) для комплексов иттербия при  $0^\circ$  и  $27^\circ C$  соответственно  $(2,1 \pm 0,3) \cdot 10^{-7}$  и  $(1,2 \pm 0,2) \cdot 10^{-7}$ .

Кинетические данные по обмену лигандов согласуются с данными о симметрии комплексов и природе химической связи в них.

Данные [34] для реакции обмена лигандов в хлороформе:



где  $L$  — 4,4-ди-бутилбипиридин, дают возможность предполагать образование промежуточного восьмикоординационного комплекса. Параметры переходного состояния вычислены также и для реакции



Молекулярные модели показывают, что стерические препятствия будут запрещать переходное состояние с к. ч. больше 8. Этиламинная группа лиганда ( $tren$ ) может эффективно передвигаться с места координации поворотом вокруг с- $tren-N$ -связи. В отличие от реакции первого порядка (15.31) при обмене осуществляется реакция второго порядка (15.32), что связывается с особенностями лигандов. Вторым порядком наблюдается также при обменной реакции диэтилентриаминна с девятикоординационным комплексом  $Pg(dien)_3^{3+}$  в ацетонитриле [34]. Скорость обмена примерно в  $10^3$  раз большая в этой системе, чем в реакции (15.32), определена методом ЯМР в учетом естественной ширины линий ( $\Delta\nu^{1/2}$ ). В системе  $Nd^{3+}$  —  $tren$  обработка данных дает меньшие ширины линий, чем ожидалось для скорости протонной релаксации, контролируемой ионами  $Nd^{3+}$ , что заставляет с известной осторожностью определять в лантаноидных системах величины ( $\Delta\nu^{1/2}$ ) экстраполяцией низкотемпературных данных. Ион р.з.э. не единственный фактор, контролирующий ширину линий в области низких температур; наблюдаемое уширение линий отнесено к процессу внутримолекулярного обмена, соответствующего существованию в растворе возможных структурных изомеров [35].

Метод ЯМР дает возможность количественно оценить энергетические барьеры заторможенного внутреннего вращения

групп в молекулах комплексов. Энергия активации таких процессов может быть определена с помощью обычного анализа формы и ширины линии, применяемого для обработки данных по обмену. Вращение группы относительно той или иной связи при этом рассматривается как внутримолекулярный обмен между двумя ее положениями, соответствующими двум изомерам [36].

Существование геометрических изомеров и тот факт, что эти изомеры присутствуют в растворе в неравновесных концентрациях, являются хорошими указаниями на инертность комплексов (по терминологии [37]). Однако комплексы трехвалентных р.з.э. чаще всего очень лабильны. Поскольку ионы р.з.э. лишь несколько больше по размеру, чем двухвалентные ионы переходных металлов первого ряда, то влияние заряда должно было бы привести к тому, что комплексы лантаноидов будут менее лабильны, чем, например, комплексы  $Mn(II)$ . По-видимому, причина лабильности комплексов в большом к. ч. ионов р.з.э., что подтверждается данными Эйгена [38] по определению констант скоростей замещения молекул воды в акваионах металлов.

**Спектры ЯМР твердого тела.** В соединениях р.з.э. присутствие неспаренных электронов парамагнитных ионов в кристаллах оказывает сильное влияние на спектры ЯМР. Хотя во многих случаях взаимодействие ядер с парамагнитными ионами не сводится к прямому дипольному взаимодействию, может иметь место взаимодействие электронных оболочек парамагнитных атомов, резонанс которых мы наблюдаем, с электронными оболочками парамагнитных ионов. В подобном случае говорят о переносе спиновой плотности от парамагнитных ионов к диамагнитным, в результате чего сами диамагнитные ионы становятся парамагнитными.

По теории Абрагама [39] гамильтониан сверхтонкого взаимодействия имеет вид

$$\hat{H}_{ст} = \sum S_i A_i I, \quad (15.33)$$

где  $S_i$ —спин  $i$ -го парамагнитного иона,  $A$ —константа сверхтонкого взаимодействия,  $I$ —спин ядра.

В более общем случае [40]

$$A = A_s + (A_\sigma - A_\pi)(3\cos^2\Theta - 1), \quad (15.34)$$

где  $\Theta$ —угол между направлением связи и внешним магнитным полем  $A_s$ —изотропная слагаемая, определяемая переносом электронов в  $s$ -состоянии, а второе слагаемое представляет анизо-

тропное сверхтонкое взаимодействие, обусловленное переносом неспаренных электронов в состоянии с отличным от нуля орбитальным моментом на  $\sigma$ - и  $\pi$ -связях.

Сверхтонкое локальное магнитное поле (ЛМП) можно определить как

$$h_{ст} = (g_N \beta_N)^{-1} \sum S_i A_i, \quad (15.35)$$

где  $g_N$  и  $\beta_N$ —ядерные  $g$ -фактор и магнетон. В развернутом виде имеем

$$h_{ст} = (g_N \beta_N)^{-1} \sum_i [A_s^i + (A_\sigma^i - A_\pi^i)(3\cos^2\Theta - 1)] \langle S_i \rangle, \quad (15.36)$$

$$\text{где } \langle S_i \rangle = -\frac{H_0}{Ng\beta} \left[ \chi_m - \frac{N\beta^2(2-g_0)}{\lambda} \right].$$

Здесь  $g$ —составляющая  $g$ -фактора в направлении  $H_0$ ,  $\lambda$ —постоянная спин-орбитальной связи, остальные символы имеют свой обычный смысл.

Таким образом  $h_{ст}$ , как и ЛМП парамагнитных ионов  $h_{дип}$  пропорционально внешнему магнитному полю. Суммарное локальное поле, действующее на ядра в парамагнетике, равно

$$H = H_0 + h_{дип} + h_{ст} = H_0(1 + a), \quad (15.37)$$

$$\text{где } a = \frac{h_{дип} + h_{ст}}{H_0}.$$

Используя уравнения (15.35—15.37), можно рассчитать  $A_s$ ,  $A_\sigma$  и  $A_\pi$  и определить экспериментальные значения спиновых плотностей  $f_s$ ,  $f_\sigma$ ,  $f_\pi$  на соответствующих орбиталях, которые в методе МО связывают с коэффициентами смещения состояний диамагнитного атома с занятыми неспаренными электронами состояниями парамагнитного атома [41].

Убедительные доказательства наличия сверхтонкого взаимодействия ядер фтора с неспаренными  $f$ -электронами ионов р.з.э. приведены в работах Габуды [42].

Другим интересным аспектом применения ЯМР широких линий является исследование локализации протонов молекул воды в кристаллогидратах р.з.э. Методом наименьших квадратов подбирают экспериментальные значения параметров уравнения Пейка [43], наиболее точно описывающие экспериментальную зависимость смещения  $H_0(\varphi)$ :

$$\Delta H(\varphi) = 3\mu g^{-3} [3\cos^2(\varphi - \varphi_0) \cos^2\delta - 1], \quad (15.38)$$

где  $\varphi$ —угол между некоторым выбранным направлением в плоскости вращения кристалла и внешним магнитным полем;  $g$ —расстояние Н—Н;  $\varphi_0$ —угол между проекцией протон-протонного вектора на плоскость вращения кристалла и этим направлением;  $\delta$ —угол наклона протон-протонного вектора к плоскости вращения. Значений параметров  $\delta$ ,  $g$  и  $\varphi_0$  недостаточно для определения геометрии расположения молекул  $H_2O$  в структуре, поэтому используя данные других физических методов (ИК-спектроскопии, нейтронографии), определяют плоскость, в которой расположен протон-протонный вектор, что отвечает нахождение координат атомов водорода.

Исследование механизма и кинетики дегидратации комплексов р.з.э. обстоятельно проведено в работах Чуваева и Попова [44—46]. В этилендиаминтетраацетатах р.з.э. подгруппы церия выделены две группы молекул воды, различающихся по степени подвижности в кристаллической решетке: группа из трех жесткофиксированных молекул воды и группа из переменного для разноименных гидратов числа подвижных молекул воды, для которых потенциальный барьер вращения протон-протонного вектора значительно ниже. Сравнение спектров ПМР солей  $NaNdL \cdot 8H_2O$ ,  $KNdL \cdot 7H_2O$  и других показало [46], что по мере уменьшения общего числа молекул гидратной воды понижается относительная интенсивность только узкой линии в спектрах ПМР, а интенсивность широкой линии остается постоянной и соответствует поглощению протонов трех молекул воды и шести групп  $CH_2$  ЭДТА. Принимая во внимание рентгеноструктурные данные [47], пришли к выводу, что в комплексах  $MLnLH_2O$  ( $M=Na^+, K^+$ ) для внутрисферной воды вращательное движение протон-протонного вектора нехарактерно, и поэтому в спектрах ПМР сигнал внутрисферной воды проявляется в виде широкой линии. Внешнесферная вода ЭДТА р.з.э. может проявляться в спектрах ПМР как в виде узкой, так и широкой линий. Уширение линии внешнесферной воды происходит вследствие взаимодействия ядерного спина протона с парамагнитными ионами р.з.э. Основным фактором, определяющим ширину линии ПМР воды, является в данном случае время электронной релаксации  $T_e$  иона лантаноида. Для комплексов ионов с малым  $T_e$  ( $Eu^{3+}$ ,  $Rf^{3+}$ ,  $Nd^{3+}$ ) можно ожидать малого уширения линии [48]; ионы с большими значениями  $T_e$ , например  $Gd^{3+}$ , должны давать большое уширение, что и наблюдается в действительности.

**Исследование методом ЭПР.** Регистрация спектров ЭПР ионов р.з.э. при низких концентрациях обычно не сложнее, чем в случае свободных радикалов, хотя линии в спектрах ионов

могут быть значительно шире и для получения спектра часто требуются низкие температуры. Однако даже для качественного понимания спектра иона необходимо детальное рассмотрение как самого иона, так и его окружения. Анализ спектров ЭПР дает возможность идентифицировать элемент, его валентное состояние и конфигурацию, найти симметрию кристаллического поля, в котором находится ион, определить численные значения параметров спин-гамильтониана.

Ионы р.з.э. в большинстве кристаллов являются типичными примерами слабого кристаллического поля, так как для них взаимодействие с кристаллическими полями слабее спин-орбитального. Как было отмечено выше последнее объясняется достаточно хорошим экранированием 4f-электронов другими электронами. В большинстве исследованных случаев ионы 4f-группы находятся в полях с тригональной симметрией. Вследствие наибольшего расщепления состояний  $M_J$  значения магнитной восприимчивости для большинства р.з.э. в кристаллах мало отличаются от значений в свободном состоянии.

В р.з.э. с четным числом электронов кристаллическое поле с симметрией  $C_{3v}$  или  $C_{3h}$  расщепляет каждое состояние  $J$  на синглеты. Расщепление, связанное с эффектом Яна—Теллера, обычно мало и не снимает остаточного вырождения. Поэтому предполагают, что симметрия системы все еще  $C_{3v}$  или  $C_{3h}$ . Некоторые дополнительные факторы расщепления, в частности, приписываемые кристаллическим дефектам, учитываются с помощью отдельных членов в спин-гамильтониане.

Исследование методом ЭПР относительно простых систем дает удовлетворительный ответ о симметрии иона и ее искажениях. В случае сложных систем достижение однозначного результата может потребовать значительных усилий.

Для безводных хлоридов точечная группа симметрии р.з.э. есть  $C_{3h}$ . Удобно рассматривать кристаллический потенциал симметрии  $C_{3h}$ , так как он наиболее характерен для многих соединений р.з.э.

По данным [49] для точечной группы симметрии  $C_{3h}$  (или  $D_{3h}$ )

$$V = \sum V_i^m = A_2^0 P_2^0 + A_4^0 P_4^0 + A_6^0 P_6^0. \quad (15.39)$$

Результат действия потенциала может быть найден путем интегрирования по волновым функциям каждого электрона с последующим суммированием по всем магнитным электронам. Однако ни коэффициенты  $A_7^m$ , ни радиальные части атомных вол-

новых функций сколько-нибудь точно не известны; точно известны лишь относительные значения, определяемые различными угловыми зависимостями волновых функций, вычисление которых упрощается при использовании соотношений между матричными элементами операторов, входящих в потенциал, и соответствующим «спиновым» оператором. В пределах совокупности состояний с данным  $J$  потенциал (15.39) может быть заменен выражениями

$$A_2 \langle r^2 \rangle \langle J \| \alpha \| J \rangle O_2^0 + A_4^0 \langle r^4 \rangle \langle J \| \beta \| J \rangle O_4^0 + A_6^0 \langle r^6 \rangle \langle J \| \gamma \| J \rangle O_6^0 + A_6^0 \langle r^6 \rangle \langle J \| \gamma \| J \rangle O_6^0. \quad (15.40)$$

Здесь  $\langle r^l \rangle$  — среднее значение  $r^l$ , полученное усреднением по атомным волновым функциям;  $\langle J \| \alpha \| J \rangle$ ,  $\langle J \| \beta \| J \rangle$ ,  $\langle J \| \gamma \| J \rangle$  — численные коэффициенты для каждого иона,  $O_7^m$  — спиновые операторы.

Таблица 15.4

Параметры кристаллического поля ( $\text{см}^{-1}$ ) для безводных хлоридов р.з.э.

Лантаноид	$A_2^0 \langle r^2 \rangle$		$A_4^0 \langle r^4 \rangle$		$A_6^0 \langle r^6 \rangle$		$A_6^0 \langle r^6 \rangle$	
	[49]	[50]	[49]	[50]	[49]	[50]	[49]	[50]
Ce	65		-41		-64		399	
Pr(La)	50	47	-40	-41	-39	-40	397	427
			-41		-40		405	
Nd(La)	104		-36		-45		426	
	98	98	-39	-39	-44	-44	443	443
Pm								
Sm	81		-23		-44		426	
Eu(La)	89	89	-38	-38	-51	-51	495	495
Gd(La)	97	97	-42	-42	-30	-30	290	290
Tb(La)	92	92	-40	-40	-30	-30	290	290
Dy(La)	90	91	-40	-39	-23	-23	253	258
Ho(La)	122		-45		-28		280	
	144	114	-43	-34	-28	-39	277	277
Er(La)	94	94	-37	-37	-27	-27	265	265

(Символ La означает, что измерения были проведены на образце, разбавленном  $\text{LaCl}_3$ ).

Экспериментальные исследования позволили вычислить параметры кристаллического поля, приведенные в табл. 15.4. Если бы потенциал кристаллического поля был одинаков для всего

ряда р.з.э., изменения  $V_7^m$  были бы полностью обусловлены изменением величин  $\langle r^l \rangle$ , которые должны равномерно уменьшаться к более тяжелым элементам. Расчетные значения  $\langle r^2 \rangle$ ,  $\langle r^4 \rangle$  и  $\langle r^6 \rangle$ , полученные [51] по методу Хартри—Фока, при переходе от  $\text{Ce}^{3+}$  к  $\text{Yb}^{3+}$  уменьшаются примерно в 2, 4 и 7 раз соответственно. Экспериментальные данные показывают, что потенциал кристаллического поля не остается постоянным, вероятно, потому, что положение ионов лигандов меняется при уменьшении размеров ц. и.; важную роль играют также эффекты экранирования. Следует отметить, что в оценке последних имеется немало противоречий. Были предприняты попытки также рассчитать потенциал кристаллического поля и затем найти значения путем сравнения со спектроскопическими параметрами кристаллического поля. Эти данные, а также данные парамагнитного резонанса в этилсульфатах и безводных хлоридах р.з.э. подробно обсуждены в монографии [49].

Для описания расщепления уровней энергии, получаемого из экспериментальных ЭПР данных, используют спин-гамильтониан  $H_s'$ , в котором фиктивный спин  $S'$  определяется так, что число  $(2S'+1)$  равно числу наблюдаемых уровней. Для крамерсова дублета ( $S'=1/2$ )

$$H_s' = g_{\parallel} \mu_B H_z S_z' + g_{\perp} \mu_B (H_x S_x' + H_y S_y') + A_{\parallel} I_z S_z' + A_{\perp} (I_x S_x' + I_y S_y') + P \left\{ I_z^2 - \frac{1}{3} I(I+1) \right\}, \quad (15.41)$$

где  $g_{\parallel}$  и  $g_{\perp}$  — постоянные зеемановского расщепления  $A_{\parallel}$  и  $A_{\perp}$  — постоянные магнитного сверхтонкого расщепления, а  $P$  — постоянная ядерного квадрупольного взаимодействия. Формулы для вычисления теоретических значений указанных констант получены при рассмотрении расщепления крамерсова дублета [52]. В предположении, что расщепление, вызванное кристаллическим полем, значительно меньше, чем энергетическое расстояние между мультиплетами, зеемановское расщепление в нулевом приближении можно рассматривать также и для свободного иона.

В этом случае  $\frac{A_{\perp} g_{\parallel}}{A_{\parallel} g_{\perp}} = 1$ .

Отклонение от единицы указывает поэтому на примешивание других уровней. Симметрия потенциала  $V = \sum v(r_i)$  для 4f-электронов в случае ионов с четным числом электронов нарушается и образуется синглетное основное состояние. Для ионов, которые имеют два низко лежащих синглетных состояния, например  $\text{Pr}^{3+}$ , расщепление в магнитном поле описывается с помощью спин-гамильтониана:

$$H_s = g_{\Pi\mu_B} H_z S_z + A_z I_z S_z + A_x I_x S_x + A_y I_y S_y +$$

$$+ P \left\{ I_z^2 - \frac{1}{3} I(I+1) \right\}. \quad (15.42)$$

Ионы  $Gd^{3+}$  и  $Eu^{2+}$  находятся в s-состоянии ( $L=0$ ), в этом случае L—S-связь отсутствует. Так как V действует только на орбитальную часть волновой функции, а данное состояние вырождено, то в первом (по кристаллическому полю) порядке теории возмущений расщепление отсутствует. Теория предсказывает  $g=2$ , в действительности наблюдаются сложные резонансные спектры, описанные [53] спин-гамильтонианом

$$H_s = g_{\Pi\mu_B} H S + A S I + \sum_{l,m} B_l^m O_l^m. \quad (15.43)$$

Рассмотрение [54] эффектов второго порядка теории возмущений, спин-спиновое и конфигурационное взаимодействия не могут привести в соответствие экспериментальные и расчетные данные, что связывают с доминирующим влиянием ковалентности.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Golding R. M., Halton M. P. — Aust. J. Chem., **25**, 2577 (1972).
2. Bleaney B. V. — J. Magn. Reson., **8**, 91 (1972).
3. Golding R. M., Pyukko A. — Mol. Phys., **26**, 1399 (1973).
4. Панюшкин В. Т., Бунклиский В. Д., Афанасьев Ю. А. — Тезисы докладов V Всесоюзной Менделеевской дискуссии. Ленинград, 1978.
5. Montando G. e. a. — Tetrahedron, **29**, 3915 (1973).
6. Cunningham J. A., Sievers R. E. — J. Am. Chem. Soc., **97**, 1586 (1975).
7. De W. Hogrocks W., Greenberg E. S. — Inorg. Chem., **10**, 2190 (1971).
8. Cramer R. E., Furuike C. X., Dubois R. — J. Magn. Reson., **19**, 382 (1975).
9. Barry C. D. e. a. — J. Mol. Biol., **84**, 471 (1974).
10. Barry C. D. e. a. — J. Chem. Soc. Dalton, 1762 (1974).
11. Birdsall B. e. a. — J. Amer. Chem. Soc., **97**, 2845 (1975).
12. Lenkinski R. E., Reuben J. — J. Amer. Chem. Soc., **98**, 4065 (1976).
13. Дрейпер Н., Смит Г. Прикладной регрессионный анализ. М., 1973.
14. Уайлд Д. Дж. Методы поиска экстремума. М., 1963.
15. Химмельблау Д. Прикладное нелинейное программирование. М., 1975.
16. Gansow O. A. e. a. — J. Amer. Chem. Soc., **98**, 4250 (1976).
17. Кудрина Л. Н. и др. Тезисы докладов республиканского семинара по радиоспектроскопии. Краснодар, 1978.
18. Кудрина Л. Н. и др. там же.

19. Корнилов М. Ю. и др. — ТЭХ, **11**, 690 (1976).
20. Solomon J. — Phys. Rev., **99**, 559 (1955).
21. Hajek M., Seichanek M., Vodicka L. — Sb. VSCHT, Prague, **111**, 83—90 (1976).
22. Lienard V. H. S., Thompson A. J. — J. Chem. Soc. Perkin Trans., **11**, 1440 (1977).
23. Корнилов М. Ю., Туров А. В., Замковой В. И. — УХЖ, **41**, 763 (1975).
24. Inagaki F., Tasimi M., Miyazdwi T. — J. Chem. Soc. Perkin Trans., **2**, 167 (1976).
25. Saccamese S. e. a. — Gazz. Ghim. Ital., **107**, 3—4, 163 (1977).
26. Эмсли Дж., Финней Дж., Сатклиф. Спектроскопия ЯМР высокого разрешения. М., 1969, с. 630.
27. Swift T. J., Connick R. E. — J. Chem. Phys., **37**, 2 (1962).
28. Granot J., Fiat D. — J. Magn. Reson., **15**, 3 (1974).
29. Achlama Abragam M., Fiat D. — Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. Nuclear other than Proton, New York, 1974, p. 143—152.
30. Борисенко Н., Олехнович Л., Минкин В. — ТЭХ, **12**, 813 (1976).
31. Lenkinski R. E., Reuben J. — J. Magn. Reson., **21**, 47 (1976).
32. Granot J., Fiat D. — J. Magn. Reson., **19**, 372 (1975).
33. Романенко Э. Д., Бударин Л. И., Яцимирский К. Б. — ТЭХ, **12**, 26 (1976).
34. Hart F. A., Newberry I. B. — J. Inorg. and Nucl. Chem., **31**, 1725 (1969).
35. Hart F. A., Luming P. — J. Inorg. and Nucl. Chem., **27**, 1605 (1965).
36. Gogo E. S., Bleurs I. I., Bahyluk S. S. — Canad. J. Chem., **43**, 2135 (1965).
37. Басоло Ф., Пирсон П. Механизм неорганических реакций. М., 1971, с. 129.
38. Geier C. — Bunsenges. Physik. Chem., **69**, 617 (1965).
39. Абрагам А. Ядерный магнетизм. М., 1963.
40. Tinkham M. — Proc. Roy. Soc. (London), **A236**, 535 (1956).
41. Shulman R. G. — Phys. Rev., **130**, 506 (1963).
42. Габуда С. П., Гагаринский Ю. В., Полищук С. А. ЯМР в неорганических фторидах. М., 1978.
43. Rake G. E. — J. Chem. Phys., **46**, 327 (1948).
44. Чуваев В. Ф. Дисс. на соиск. учен. степени докт. хим. наук. М., 1975.
45. Попов К. И. и др. — ДАН, **229**, 1328 (1976).
46. Попов К. И. и др. — Изв. АН СССР. Химия, 1976, 725.
47. Порай-Кошиц М. Proceeding of the 11 Seminar on Crystallochemistry of Coordination and Metallorganic Compounds, Smolenice, 1973.
48. Слоним И. Я., Булай А. Х. — Успехи химии, **42**, 1976 (1973).
49. Абрагам А., Блини Б. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. т. 1. М., 1972.
50. Dieke G. H. Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals, John Wiley and Sons Inc., New York, 1969.
51. Тейлор К., Дарби М. Физика редкоземельных соединений. М., 1974.
52. Baker J. M., Bleaney B., Hayes W. — Proc. Roy. Soc., **A 247**, 141 (1958).
53. Wybourne B. G. — Phys. Rev., **148**, 317 (1966).

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	3
Глава 1. Лантаноиды в металлическом состоянии	6
Глава 2. Строение атомов и валентные состояния лантаноидов	17
Глава 3. Химическая связь в соединениях лантаноидов	32
Глава 4. Фториды лантаноидов	50
Глава 5. Хлориды лантаноидов	79
Глава 6. Бромиды и иодиды лантаноидов	93
Глава 7. Нитраты лантаноидов	105
Глава 8. Сульфаты лантаноидов	123
Глава 9. Синтез комплексных соединений редкоземельных элементов	132
Глава 10. Кристаллохимия координационных соединений	181
Глава 11. Термодинамика координационных соединений	195
Глава 12. Спектры люминесценции координационных соединений	213
Глава 13. Спектры поглощения комплексных соединений редкоземельных элементов в видимой и ультрафиолетовой областях	233
Глава 14. Колебательные спектры координационных соединений редкоземельных элементов	250
Глава 15. Спектры ЯМР и ЭПР соединений лантаноидов	271

---

**ПАНОШКИН Виктор Терентьевич**  
**АФАНАСЬЕВ Юрий Александрович**  
**ХАНАЕВ Евгений Иванович**  
**ГАРНОВСКИЙ Александр Дмитриевич**  
**ОСИПОВ Осип Александрович**

### **ЛАНТАНОИДЫ. ПРОСТЫЕ И КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ**

Редактор В. А. Бойченко  
Технический редактор Т. М. Кислова  
Корректоры З. Р. Кончанина, О. Е. Тищенко  
Обложка Д. А. Морозова

ИБ 398. Изд. № 8/1257. Сдано в набор 19.02.80. Подписано к печати 10.10.80.  
ПК 02714. Формат 60x84<sup>1</sup>/<sub>16</sub>. Бумага для множительных аппаратов. Гарнитура  
литературная. Печать высокая. Физ. п. л. 18,5. Усл. п. л. 17,2. Уч.-изд. л. 20,0.  
Тираж 600 экз. Заказ 54. Цена 2 р.

Издательство Ростовского университета, 344006, Ростов-на-Дону, 6, Пушкин-  
ская, 160.  
Типографии им. М. И. Калинина Ростовского областного управления по де-  
лам издательств, полиграфии и книжной торговли, 344081, Ростов-на-Дону,  
1-я Советская, 57.