

4. Кедров Б. М., Трифонов Д. Н. О современных проблемах периодической системы. — М.: Атомиздат, 1974.—73 с.
5. Кузнецов В. И. Диалектика развития химии. — М.: Наука, 1973.—327 с.
6. Трифонов Д. Н. Структура и границы периодической системы. — М.: Атомиздат, 1969.—272 с.
7. Трифонов Д. Н. Периодический закон и строение атома. — М.: Атомиздат, 1971, с. 204—238.
8. Эрдей-Груз Т. Основы строения материи. — М.: Мир, 1976.—485 с.
9. Mazurs E. Graphic representations of the periodic system during one hundred years. — Alabama: University of Alabama Press, 1974.—250 p.
10. Клечковский В. М. Распределение атомных электронов и правило последовательного заполнения $(n+l)$ -групп. — М.: Атомиздат, 1968.—50 с.
11. Клечковский В. М. Развитие некоторых теоретических проблем периодической системы Д. И. Менделеева. — В кн.: 100 Лет периодического закона химических элементов. — М.: Наука, 1971, с. 54—67.
12. Житников В. Я. Количественная систематизация химических элементов.— Изв. вузов СССР. Химия, 1979, 22, № 11, с. 1426—1428.
13. Житников В. Я., Делимарский Ю. К. Применение $(n+l)$ -правил Клечковского к обобщенной последовательности химических элементов.— Теорет. и эксперим. химия, 1982, 18, № 3, с. 383—384.
14. Житников В. Я. Рукописи деп. в ОНИИТЭХИМ, Черкассы, 30.01.78, № 1469-78 Деп; 17.03.78, № 1531-78 Деп.; 18.04.78, № 1603-78 Деп.
15. Черкесов А. И. Нуклонный принцип построения естественной системы химических элементов.— Изв. вузов СССР. Химия, 1975, 18, № 5, с. 691—695.
16. Житников В. Я. Количественное описание аналогии химических элементов. — Укр. хим. журн., 1981, 47, № 6, с. 587—590.
17. Трифонов Д. Н., Кривомазов А. Н., Лисковский Ю. И. Учение о периодичности и учение о радиоактивности.— М.: Атомиздат, 1974.— 248 с.

Институт общей и неорганической химии АН УССР,
Киев

Поступила 21.11.83

УДК 541.27

ПОТЕНЦИАЛЫ ИОНИЗАЦИИ И ПЕРИОДИЧНОСТЬ В ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

С. Г. Тресвятский

Потенциалы ионизации и периодичность d -элементов. Еще Д. И. Менделеев [1] при разработке периодической системы химических элементов обращал внимание на важность степеней окисления (СО) элементов как критериев для определения места элемента в периодической таблице. Позднее в результате исследований по совершенствованию периодического закона были установлены квантовые критерии для такой оценки элементов, однако гениальное предложение Д. И. Менделеева о критериальной роли высших СО в периодическом законе полностью сохранило свое значение до наших дней.

Особенно важна роль высших СО в высокотемпературной химии оксидных соединений, на которой базируется современное оксидное материаловедение. Это вызвано тем, что, как отмечается в [2], образование оксидов того или иного состава возможно только при ионизации элемента, образующего оксид, до необходимой кратности ионизации, в связи с чем величины потенциалов ионизации (ПИ) элементов являются одним из важнейших параметров, определяющих возможность образования того или иного оксида. В связи с изложенным рассмотрение зависимости ПИ от места элемента в периодической таблице приобретает первостепенное значение.

Несмотря на то, что данный вопрос неоднократно рассматривался в литературе [3—5 и др.], взаимосвязь между величиной ПИ и местом элемента в периодической таблице до конца не выяснена. Не ясно также влияние строения атомного остова или атомного остатка (АО) на закономерности изменения величин ПИ по подпериодам (рядам) периодической таблицы за исключением 1-го и 2-го подпериодов (ПП)

($H^+ - He^{2+} - Li^{3+} \dots Na^{11+}$), где, по данным [6], ПИ может быть легко подсчитан, так как АО ионов состоит только из ядра элемента.

Необходимо отметить, что понятия АО для периодов и ПП не адекватны. В четных ПП (2, 4, 6, 8 и 10-м) и нечетном 3-м ПП имеется в виду АО на основе структуры благородных газов, то есть это действительно атомный остов элемента. В нечетных ПП, исключая 3-й (в 5, 7, 9-м), под АО подпериода следует понимать атомный остаток со структурой d -элементов, которыми заканчиваются предыдущие ПП (Ni, Pd,

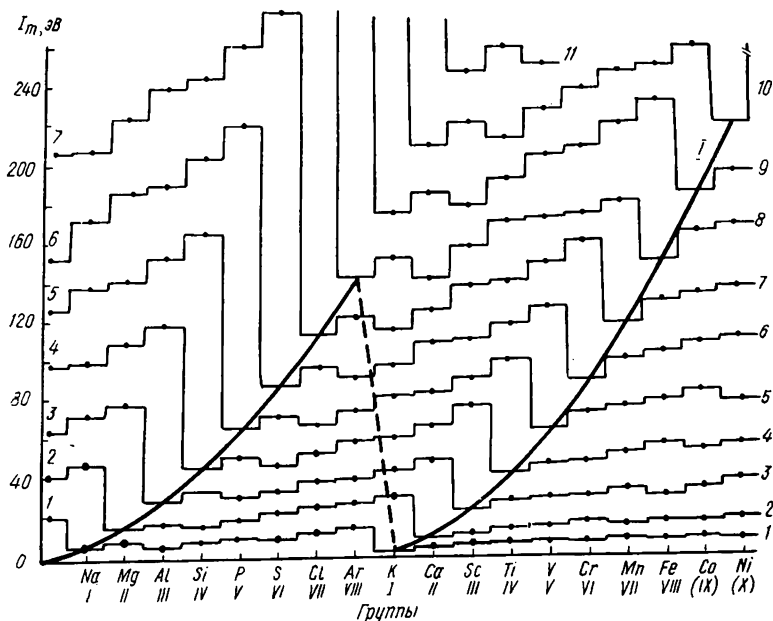


Рис. 1. Зависимость ПИ от номера группы для элементов 3-го (Na—Ar) и 4-го (K—Ni) ПП. Арабские цифры у концов ступенчатых графиков — кратность ионизации.

Pt). Под АО в ПП с f -элементами надо понимать АО со строением Хе или Rd с включением в структуру АО f^7 или f^{14} конфигураций. При вторичной периодичности ПИ АО — это структуры, по конфигурации эквивалентные либо нейтральным атомам s - и d -элементов (Be, Mg, Zn, Cd, Hg), либо частично ионизированным атомам d -элементов (Cr^+ , Mo^+ , Re^{2+}). Поэтому сокращение АО следует читать и как атомный остов, и как атомный остаток в зависимости от номера ПП и типа периодичности, причем для ПП предпочтительнее второй термин.

В данной статье рассмотрена взаимосвязь между величинами ПИ для всех элементов и их местом в периодической таблице. Использовано значение минимально-группового ПИ I_m по ПП, под которым понимается ПИ элемента с кратностью ионизации, равной номеру группы N .

На рис. 1 в качестве примера методики определения минимально-группового ПИ в ПП представлена зависимость ПИ от N при разной кратности ионизации. Потенциалы ионизации, по [7], представлены в виде ступенчатых графиков, чтобы подчеркнуть дискретный характер процесса ионизации. Зависимость минимально-группового ПИ на этом графике представлена параболической по форме кривой I . Совершенно аналогичный характер имеет эта зависимость и во всех остальных ПП. Однако, как показано в [8], по величине I_m только Fe в 4-м ПП (K—Ni) является элементом VIII группы, а Co и Ni по этому критерию следует считать элементами гипотетических IX и X групп соответственно. Аналогично в триадах платиноидов в 6-м и 8-м ПП по величине I_m к VIII группе следует относить только Ru и Os; Rh и Ir — к гипотетической IX группе, а Pd и Pt — к X группе [9, 10].

Для выяснения причины, почему при химических реакциях не реализуются все высшие СО, и в том числе гипотетические СО (9+) и

(10+) у элементов конца «длинных» ПП (4, 6, 8-го), на рис. 2 представлена зависимость минимально-группового ПИ от N для всех ПП периодической системы химических элементов, за исключением ПП с f -элементами. На этом рисунке нанесена также пунктиром величина 8-го ПИ благородных газов от Ag до Rn. Как видно из рис. 2, значение I_m для части элементов триад (Fe, Co, Ni, Rh, Ir, Pd, Pt) существенно

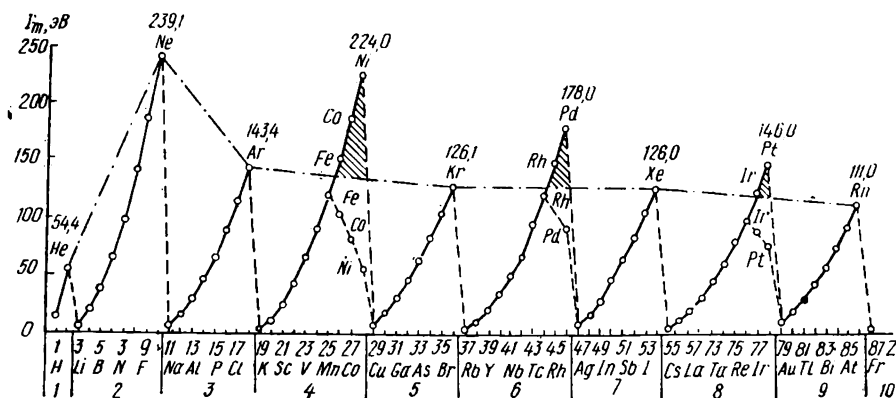


Рис. 2. Зависимость минимально-группового ПИ от номера группы для 1—10-го ПП. (Заштрихованы области нереализуемых при химических реакциях значений ПИ).

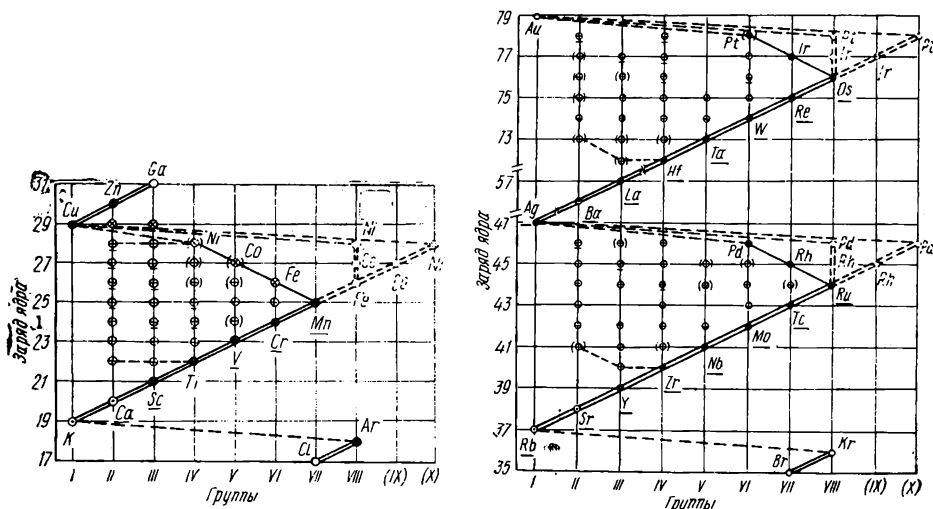


Рис. 3. Размещение элементов 4-го ПП (К—Ni) в периодической системе элементов. Рис. 4. Размещение элементов 6-го и 8-го ПП в периодической системе.

выше, чем 8-й ПИ ближайших к ним благородных газов, и, следовательно, энергия ионизации для них, равная групповой, должна быть трудно достижима при химических реакциях. Вероятно, по этой причине и возникает явление обратного направления химической периодичности (ОНХП), и высшая СО, соответствующая номеру группы, для большинства элементов триад при обычных условиях проведения реакций не достигается. Вследствие ОНХП высшая СО Ni не может быть больше (4+), Co — больше (5+), Fe, Pd и Pt — больше (6+), Rh и Ir — больше (7+) и только Ru и Os с СО (8+) являются по химическим свойствам действительно элементами VIII группы. Элементами VIII группы с реализуемыми СО (8+) являются также тяжелые благородные газы — Kr, Xe и Rn.

Для доказательства наличия у элементов триад явления ОНХП на рис. 3 показано размещение элементов 4-го ПП, а на рис. 4 — элементов 6-го и 8-го ПП в периодической системе элементов, причем точка-

ми нанесены все известные СО этих элементов. Сплошной и пунктирной сдвоенной линией показано прямое (электронное) и общепринятое направление периодичности, одинарной сплошной линией — ОНХП в концах ПП. Как следует из рис. 3 и 4, все экспериментальные точки для высших и низших СО укладываются внутри углов, ограниченных линиями: Ni(4+)—Mn(7+)—Ti(4+); Pd(6+)—Ru(8+)—Zr(4+) и Pt(6+)—Os(8+)—Hf(4+), что, безусловно, не случайно.

В логарифмических координатах для всех ПП параболические кривые зависимости $\lg I_m - \lg N$ (см. рис. 1 и 2) спрямляются с вполне

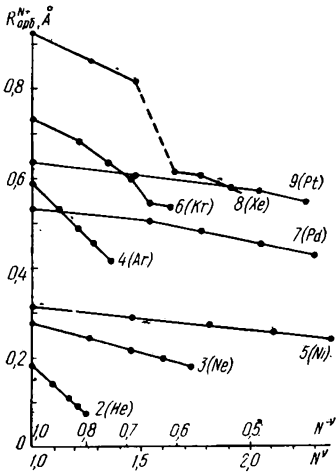
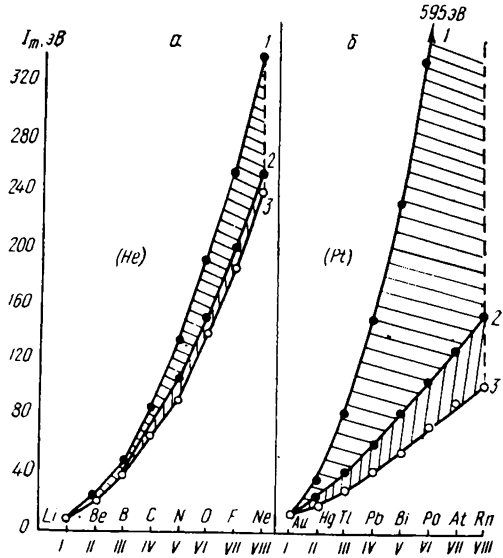


Рис. 5. Зависимость ионного орбитального радиуса $R_{орб}^{N+}$ от N^v и N^{-v} (цифры на графиках — номера ПП, в скобках — символы АО).

Рис. 6. Зависимость I_m от N для 2-го и 9-го ПП: а — 2-й ПП, 2-й период; б — 9-й ПП, 6-й период. О — экспериментальные значения ПИ.



удовлетворительной точностью ($\pm 2-3\%$), и корреляционная зависимость $I_m - N$ может быть выражена приближенным уравнением

$$I_m = (I_1 - \mu) N^{2-\nu}, \quad (1)$$

где I_m — минимально-групповой ПИ; I_1 — 1-й ПИ; N — номер группы; μ и ν — полуэмпирические константы, значение которых зависит от строения АО и его поведения при ионизации. Очевидно, что для элементов 1-го и 2-го ПП ($H^+ - He^{2+} - Li^{3+} \dots Na^{11+}$) константы μ и ν равны нулю, поскольку АО ионов этих элементов, как указано выше, состоит только из ядра атома, что подтверждается расчетами. В уравнении (1) (при его разворачивании — $I_m = I_1 N^{2-\nu} - \mu N^{2-\nu}$) константой μ учитывается энергия, поступающая от АО в зону ионизации при упорядочении его строения, а множителем $N^{-\nu}$ — энергия, поступающая в зону ионизации из АО при его упругом сжатии.

Для доказательства последнего предположения на рис. 5 представлены значения орбитальных радиусов элементов $R_{орб}^{N+}$, ионизированных до кратности, равной номеру группы, в зависимости от величин множителей N^v и N^{-v} (значения $R_{орб}^{N+}$ по [11]). Из рисунка следует, что в нечетных ПП (5, 7 и 9-м) при относительно небольшой степени сжатия АО N^{-v} резко падает, в то время как в четных (2, 4, 6 и 8-м) даже при значительной степени сжатия АО уменьшается существенно меньше; снижение множителя N^{-v} в 3-м ПП промежуточное.

Данный экспериментальный факт указывает, что величина энергетического вклада, снижающего ПИ, зависит не только от степени сжатия, но и от строения АО, его «упругости» и способности к перераспределению энергии сжатия между зоной ионизации и объемом АО.

По-видимому, АО на основе Ne и *d*-элементов (Ni, Pd, Pt) более жесткие, труднее деформируемые по сравнению с АО на основе Ag, Kr, Xe и Rn, которые более пластичны. Очевидно, что доля энергии от процессов упорядочения структуры АО, снижающая ПИ, может быть оценена по величине отношения μ/I_1 . Для понимания физического смысла множителя $N^{-\nu}$ необходимо принять суммарную энергию, выделяющуюся при сжатии АО, равной единице. Тогда энергия сжатия в долях от единицы, передаваемая в зону ионизации, будет равна $N^{-\nu}$, а энергия сжатия, поглощаемая при сжатии АО, равна $1-N^{-\nu}$. Очевидно, что чем больше ν , тем меньше множитель $N^{-\nu}$ и, следовательно, тем больше энергии будет передаваться в зону ионизации и тем меньше поглощаться при сжатии АО, что и наблюдается в нечетных ПП, где зависимость R^{N+} от N^{ν} особенно близка к линейной. Хорошая линейность наблюдается также во 2-м и 4-м ПП и нарушается лишь в 8-м из-за лантаноидного сжатия.

Следует заметить, что у ионов со сложным и пластичным АО возможны ситуации, когда энергии сжатия не достаточно для деформации АО, и для завершения процесса сжатия будет необходим подвод энергии извне, который может быть учтен множителем N^{Δ} . Тогда суммарный множитель должен быть равен $N^{\Delta-\nu_1}=\pm^{\nu}$ и в случае $\Delta=\nu_1$ $N^{-\nu}=1$, а при $\Delta>\nu_1$ показатель степени при N станет положительным. Подобные эффекты должны наблюдаться при особенно глубокой перестройке структуры АО, повышении его пластичности и сопровождаться возрастанием численного значения константы μ . Значения констант $\nu=0$ и $\nu=+a$ не реализуются в ПП, состоящих из *s*-, *p*- и *d*-элементов (табл. 1), однако они реализуются в ПП, включающих 4 и 5 *f*-элементы.

Таблица 1

Константы уравнения (1) для 1—9-го ПП периодической системы

Номер ПП	Элемент начала ПП	I_1 , эВ	μ , эВ	μ/I_1	ν	Символ и строение АО
1	H	13,6	0	0	0	Ядро атома
2	Li	5,3	0,3	0,056	-0,14	(He)
3	Na	5,2	0,6	0,115	-0,34	(Ne)
4	K	4,3	0,9	0,209	-0,18	(Ar)
5	Cu	7,7	1,6	0,207	-0,54	(Ni) (Ar+3 <i>d</i> ¹⁰)
6	Rb	4,1	0,8	0,195	-0,27	(Kr)
7	Ag	7,6	1,8	0,214	-0,52	(Pd) (Kr+4 <i>d</i> ¹⁰)
8	Cs	3,9	0,6	0,153	-0,36	(Xe)
9	Au	9,3	2,7	0,290	-0,65	(Pt) (Xe+4 <i>f</i> ¹⁴ 5 <i>d</i> ¹⁰)

На рис. 6 приведены подсчитанные по уравнению (1) и константам табл. 1 зависимости I_m-N для элементов 2-й и 9-й ПП. Кривая 1 на рис. 6 характеризует энергозатраты, которые необходимы были для ионизации элементов, если бы не происходило выделение энергии от упорядочения АО и его сжатия (при $\mu=0$ и $N^{-\nu}=1$); кривая 2 характеризует энергозатраты только при сжатии АО (при $\mu=0$ и $N^{-\nu}<1$); кривая 3 представляет рассчитанные по уравнению (1) энергозатраты на ионизацию (при $\mu>0$ и $N^{-\nu}<1$). Нанесены также экспериментальные значения ПИ, которые удовлетворительно укладываются на расчетную кривую. Аналогичные графики для всех остальных ПП, кроме ПП, включающих *f*-элементы, занимают промежуточное положение. Очевидно, что площадь между кривыми 1 и 2 характеризует энергию сжатия, а между 2 и 3 — энергию упорядочения АО, поступающую в зону ионизации и снижающую ПИ элемента в целом.

Потенциалы ионизации и периодичность f -элементов. Размещение элементов f -семейств (лантаноидов и актиноидов) в периодической таблице являлось сложной проблемой еще во времена становления периодической системы химических элементов Д. И. Менделеева. В настоящее время эти сложности возросли в связи с открытием ряда элементов $5f$ -семейств (актиноидов). Литература по данной проблеме весьма обширна и иногда противоречива. В настоящее время существ-

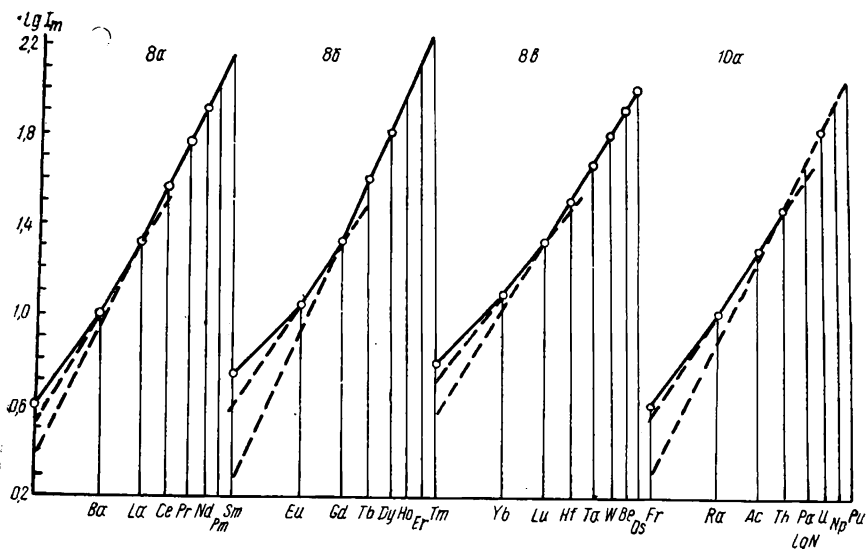


Рис. 7. Зависимость $\lg I_m$ от $\lg N$ для ПП 8а—в и 10а периодической системы.

вуют две основные точки зрения на размещение этих элементов в периодической таблице [12]. В соответствии с первой 4 и $5f$ -элементы следует размещать в периодической таблице в соответствии с их электронным строением в дополнительных ПП 6-го и 7-го периодов [13, 14]. В работе [14] рекомендуется следующее размещение этих элементов в периодической таблице: в ПП 8а (I—VIII группы) — элементы от Cs до Sm, в ПП 8б (II—VIII группы) — от Eu до Tm, в 8в (II—VIII группы) — от Yb до Pt, в 10а (II—VIII группы) — от Fr до Pu, в 10б (II—VIII группы) — от Am до Md и в ПП 10в (II—VIII группы) — элементы от No до ϵ Pt. Эта точка зрения достаточно аргументирована физически, но размещение элементов по физическим свойствам не адекватно их химическим свойствам.

Согласно второй точке зрения [15, 16] эти элементы должны размещаться вне таблицы в особых семействах в виде подстрочных рядов. Другие предложения основаны на двойственном химическом поведении данных элементов [17—19]. В работах [20—22] были высказаны предположения, что размещение 4 и $5f$ -элементов в дополнительных ПП 6-го и 7-го периодов с физической точки зрения справедливо. Однако с химических позиций эта закономерность соблюдается лишь в начале каждой половины дополнительных ПП, а в средней части дополнительных ПП у элементов наблюдается ОНХП так же, как и в конце триад d -элементов.

Для обоснования этих соображений рассмотрены закономерности, возникающие при ионизации f -элементов, так как этот процесс принципиально отличается от ионизации s -, p - и d -элементов. Суть отличия заключается в том, что с удалением из атома электронов с f -орбиталей процессом ионизации затрагивается глубинное строение АО, чего не происходит при ионизации s -, p - и d -элементов, и данное обстоятельство изменяет энергетику процесса ионизации.

Для доказательства высказанного предположения на рис. 7 представлена экспериментальная зависимость логарифма минимально-группового ПИ f -элементов от логарифма номера группы, где f -элемен-

ты расположены в периодической системе по литерным ПП 8а—в и 10а в согласии с [14]. Из рисунка следует, что и в данном случае зависимость $\lg I_m - \lg N$ прямолинейна, но имеет излом в ПП 8а—в в III группе (на La, Gd, Lu), а в ПП 10а — в IV группе (на Th), то есть на тех элементах, с которых начинается заполнение f -орбиталей или же появление спаренных электронов (в ПП 8б с Gd). Константы для уравнения (1) приведены в табл. 2, из которой следует, что во всех случаях, кроме ПП 8в, резко уменьшается численное значение константы ν , что эквивалентно увеличению величины $-\nu$, а в ПП 8б она становится положительной (+0,18). Поскольку константой ν при ионизации в виде множителя $N^{\pm\nu}$ учитывается вклад в энергию ионизации от сжатия АО (причем вклад тем больше, чем меньше алгебраически $-\nu$), можно предположить, что в случае f -ионизации этот вклад должен либо отсутствовать, либо быть минимальным, а размеры АО должны изменяться

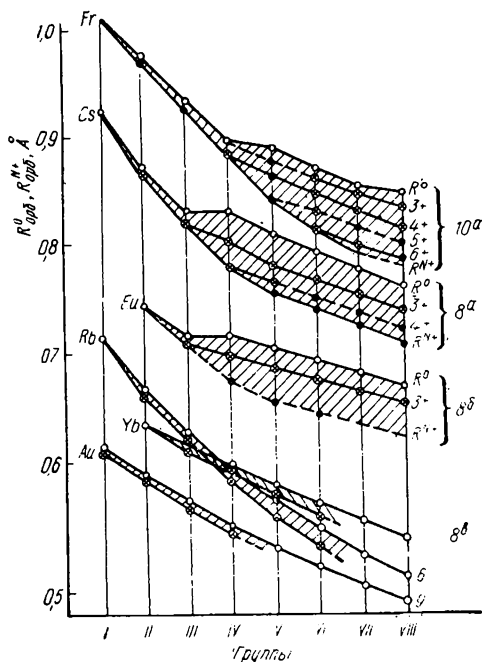


Рис. 8. Зависимость орбитальных радиусов $R_{орб}^0$ и $R_{орб}^{N+}$ от N для ПП 6, 9, 8а—в и 10а. Цифры у кривых — кратность ионизации и номера ПП. Заштрихована область сжатия АО.

аномально. Для проверки этого предположения построен график зависимости орбитальных радиусов АО от номера группы до ионизации ($R_{орб}^0$) и после ($R_{орб}^{N+}$) при кратности ионизации, равной номеру группы для всех ПП с f -элементами (рис. 8). Для сравнения на рисунке приведены те же зависимости для 6-го и 9-го ПП, в которые f -элементы не входят. Значения для $R_{орб}^0$ и $R_{орб}^{N+}$ заимствованы из [11]. Из рис. 8 следует, что сжатие АО у f -элементов при ионизации в несколько раз больше, чем сжатие АО у элементов остальных ПП, причем аномальное изменение размеров АО максимально в момент начала f -ионизации. Это явление характерно и специфично для f -элементов и не наблюдается у всех остальных элементов, поскольку никаких резких изменений значений $R_{орб}^{N+}$ при переходе от s -элементов к p - или d -элементам не происходит. Исходя из рисунка, можно также предположить, что изменение размеров АО у f -элементов происходит как бы пластически, что и приводит к увеличению константы $-\nu$ до 0 и >0 , а также к значительному увеличению числового значения константы μ , особенно в ПП 8б, причем в ПП 8б и, вероятно, в 10б константа ν становится положительной, что полностью согласуется с представлениями о влиянии перестройки структуры, упругости и пластичности АО на ПИ, высказанными выше. Все эти процессы вызывают повышение ПИ в ПП с f -элементами по сравнению со значениями ПИ в смежных с ними ПП, состоящих из s -, p - и d -элементов.

На рис. 9 показано в координатах $I_m - N$ изменение ПИ для ПП 7, 8а—в, 9 и 10а. Данные для 7-го и 9-го ПП приведены для сравнения. Графики рассчитаны по уравнению (1) и константам, приведенным в табл. 2. Экспериментальные значения I_m взяты из работ [23—25]. По принципу построения графики аналогичны графикам рис. 6. Из рис. 9 следует, что энергетический вклад, снижающий ПИ вследствие упругого сжатия АО у $4f$ -элементов отсутствует, и снижение ПИ с III—IV

Следовательно, в данном случае, как и в триадах d -элементов, имеется предельный энергетический уровень ПИ, препятствующий образованию соединений с более высокой, чем $(4+)$ СО. Таким ограничивающим уровнем для $4f$ -элементов является средний четвертый ПИ La и Lu, показанный на рис. 10 пунктиром. В данном случае La и Lu с СО $(4+)$ играют роль благородных газов, так как при их четырехкратной ионизации затрагивается энергетический уровень $5p^6$ -орбита-

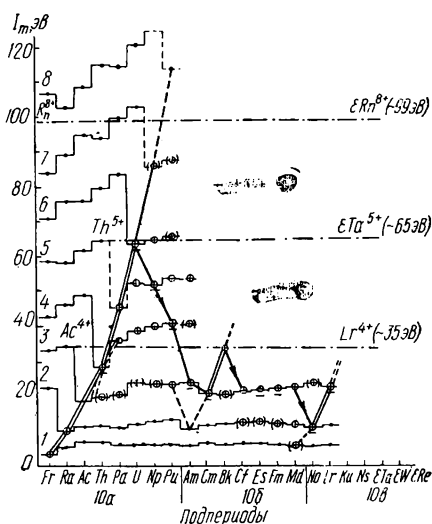
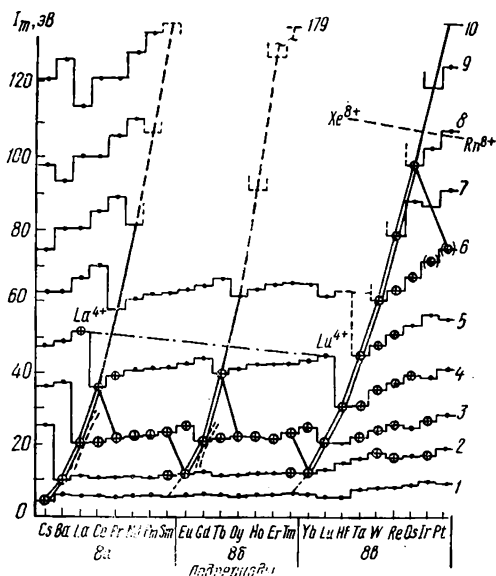


Рис. 10. Зависимость I_m от N для ПП 8а—в (двойная линия — прямое направление химической периодичности, одинарная — ОНХП, пунктирная — ограничивающий (4-й) ПИ La—Lu).

Рис. 11. Зависимость I_m от N для ПП 10а—в (двойная линия — прямое направление химической периодичности, одинарная — ОНХП, пунктирная — ограничивающие ПИ Th $(5+)$ —εTa $(5+)$; Ac $(4+)$ —Lr $(4+)$; Rn $(8+)$ —εRn $(8+)$).

лей ксенона. Вследствие этого, начиная с СО $(4+)$, возникает явление ОНХП, и все $4f$ -элементы разделяются на группы с прямым направлением химической периодичности (La→Ce, Eu→Gd→Tb, Yb→Lu—Hf...) и ОНХП (Pr→Nd→Pm→Sm, Dy→Ho→Er→Tm), причем Pr и Dy являются переходными элементами от высших СО к низшим $[(4+)→(3+)]$, а Sm и Tm тоже переходные, но от низших к высшим $[(2+)→(3+)]$, вследствие чего их СО может быть переменной в указанных пределах.

На рис. 11 представлена зависимость I_m от N для элементов ПП 10а—в (от Fr до Ku). Как следует из сопоставления рис. 10 и 11, закономерности, представленные на этих рисунках, в принципе одни и те же, хотя график на рис. 11 менее полный из-за отсутствия экспериментальных значений ПИ с кратностью больше трех для элементов от Sm до Lr. Наиболее существенное отличие в данном случае — это наличие трех степеней ограничений ПИ. Первый ограничивающий ПИ для половины ряда от Fr до Pu равен 5-му ПИ тория и для второй половины ряда (от Sm до Lr) — среднему 4-му ПИ кюрия-лоуренсия, близкого к 4-му ПИ актиния. Возможно также, что существует и 3-й ограничивающий ПИ для всего ряда, равный 8-му ПИ радона. Вследствие указанного обстоятельства ОНХП в ПП 10а начинается с VI группы, а в 10б — с III группы, так как f -электроны появляются в ПП 10а с Th, а в ПП 10б начинается с Sm их сдвигание на f -орбиталях. Таким образом, к элементам прямого направления периодичности в ПП 10а относятся Ac→Th→Pa→U, а к элементам с ОНХП — Nr, Pu, Am, причем переходными элементами являются Nr и Am. В ПП

относятся, по-видимому, $\text{Sm} \rightarrow \text{Vк}$ и $\text{No} \rightarrow \text{Lг} \rightarrow \text{Ku} \dots$

Поскольку элементы тяжелее Am изучены мало, более определенно о их периодичности сказать трудно. Можно лишь заметить, что в этой группе элементов устойчивость конфигурации $5f^6$ в начале полуряда (с Am), вероятно, равна или больше устойчивости конфигурации $5f^7$, чем, например, можно объяснить образование $\text{CO} (4+)$ у Sm и неустойчивость или невозможность образования $\text{CO} (2+)$ у Am . В конце ряда, наоборот, устойчи-

вость конфигурации $5f^{14}$ становится значительно выше, чем конфигурации $5f^{13}$. Это приводит к образованию устойчивой $\text{CO} (2+)$ для No и даже $(1+)$ для Md [27] и повышает в целом устойчивость низших CO для всех элементов тяжелее Am ; этим этот ряд отличается от элементов ряда $\text{Gd} - \text{Lu}$. Однако, по [28], химическое поведение элементов, тяжелее Am , искажается вследствие сильного собственного радиоактивного излуче-

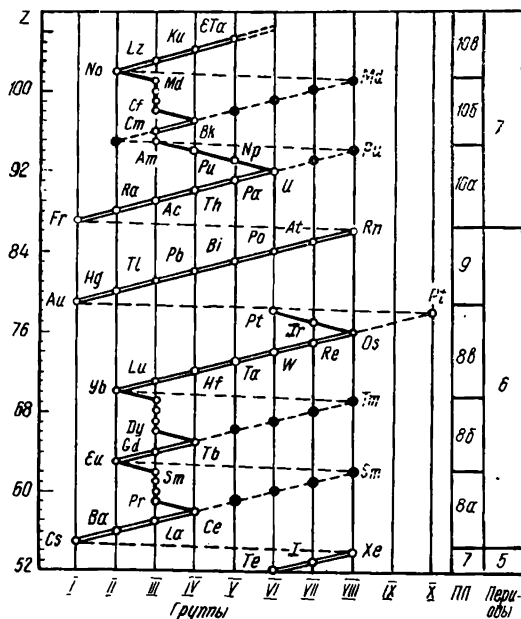


Рис. 12. Размещение f -элементов в 6-м и 7-м периодах с учетом ОНХП (сплошные двойные и одинарные линии).

ния, весьма разнообразного у тех или иных их изотопов. На рис. 12 показано размещение f -элементов в короткой форме периодической таблицы в 6-м и 7-м периодах с учетом ОНХП у части этих элементов.

Первичная и вторичная периодичность. Вторичная периодичность, открытая в 1915 г. Е. В. Бироном [29], рассматривалась неоднократно [30—32 и др.], однако в зависимости от номера ПП она еще не изучена.

На рис. 13 по описанной выше методике построены минимально-групповые ПИ в зависимости от номера группы и номера ПП, начиная с 1 по 5 включительно. ПИ с кратностью до десяти показаны на рис. 13 в виде ступенчатых графиков. Минимально-групповой ПИ представлен параболическими по форме кривыми. Из данных рис. 13 можно сделать ряд выводов. Во-первых, параболические кривые не завершаются во всех ПП на элементе, заканчивающем ПП, а продолжают далее (см. пунктир) до кратности ионизации по крайней мере 10—11 без каких-либо изломов с сохранением той же закономерности, и таким образом периодичность ПИ продолжается при высокой кратности ионизации как плазменная периодичность. Так, например, элементная периодичность в первом ПП заканчивается на Ne^{2+} и продолжается от Ne^{2+} до Na^{11+} как плазменная. Аналогично во втором ПП элементная периодичность продолжается от Li до Ne^{8+} , а плазменная — от Ne^{8+} до Al^{11+} и т. д. Во-вторых, во всех ПП имеется не один минимум для ПИ, а два: первичный (основной) и вторичный, показанный на рис. 13 пунктиром, характеризующий вторичную элементную и плазменную периодичность ПИ во всех ПП, кроме 1-го и ПП с f -элементами, причем вторичная периодичность ПИ начинается либо в III группе, либо в VI—VII группах в зависимости от строения ПП. Так, во всех ПП типа $s-p$ и $d-p$ (2, 3, 5, 7, 9-го ПП) вторичная периодичность по ПИ начинается в III группе (с В во втором ПП, с Al в третьем ПП

и т. д.). В ПП, которые построены из $s-d$ -элементов (4-й и 6-й ПП), вторичная периодичность ПИ начинается с VI группы (с Cr в 4-м ПП и с Mo в 6-м ПП), а в $f-d$ -элементах ПП 8в — с VII группы (с Re^{2+}).

Эта закономерность сохраняется во всех ПП периодической системы, за исключением ПП с участием f -элементов, где вторичной периодичности нет, и в ПП 7 и 8а, где изменение вторичной периодичности по группам аномально. Такая закономерность легко объяснима, если принять во внимание, что в конфигурационном наборе электронов у

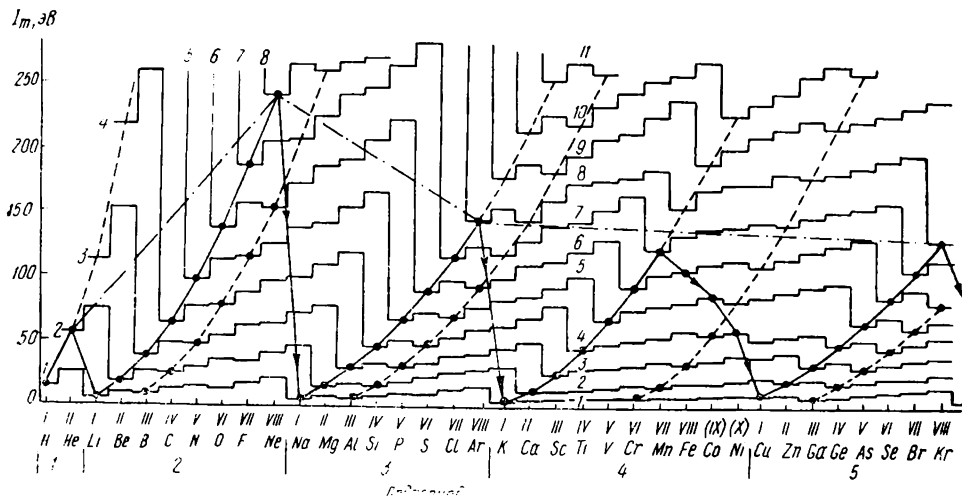


Рис. 13. Зависимость I_m от N в 1—5-м ПП (сплошные линии — элементарная первичная периодичность, пунктирные — первичная плазменная и вторичная элементарная и плазменная периодичности).

p -элементов в первую очередь и с меньшими энергозатратами ионизируется конфигурация p^{1-6} , а у d -элементов — конфигурация, содержащая более чем d^5 электронов, поскольку конфигурация d^5 устойчива. Характерно, что и вторичная периодичность ПИ, как и первичная, имеет элементную и плазменную ветви, причем закономерность сохраняется до кратности ионизации 10—11 (для большей кратности ионизации данных нет).

На рис. 14 представлено аномальное изменение вторичной периодичности в 7-м ПП, названное нами условно иодно-ксеноновой аномалией. Эта аномалия возникает при переходе от ПП 7 с d -элементами к ПП 8а с f -элементами. Как видно из рисунка, значение ПИ вторичной периодичности в 7-м ПП закономерно повышается от In до Te^{4+} , однако значения ПИ для I^{5+} и Xe^{6+} оказываются аномально высокими, а значение ПИ Xe^{5+} аномально низким и с Xe^{5+} до Pg^{10+} образуется новая ветвь ПИ вторичной периодичности, которая должна была бы продолжаться от Te^{4+} до La^{10+} . Кроме того, возникает короткая ветвь вторичной плазменной периодичности ПИ от I^{6+} до Ba^{9+} , а первичная периодичность ПИ прерывается на Xe^{8+} . Одновременно в плазменной области наблюдаются одинаковые ПИ при кратности 5—8 для четырех пар элементов: $Cs^{5+}-Ba^{5+}$, $Ba^{6+}-La^{6+}$, $La^{7+}-Ce^{7+}$ и $Ce^{8+}-Pr^{8+}$. Далее, на Nd или Pm, эта аномальная закономерность также заканчивается. Вряд ли можно объяснить наблюдаемую аномалию случайной ошибкой, однако привести причины ее появления в настоящее время не возможно из-за недостаточной изученности вопроса.

Характерно, что в 9-м ПП (рис. 15) при переходе от $6d$ - к $5f$ -семейству элементов полностью аналогичной аномалии не наблюдается, хотя и в данном случае в плазменной области вторичной периодичности ПИ встречаются 4 пары элементов с одинаковым значением ПИ также при кратности ионизации, равной 5—8. Необходимо отметить также «рениевую» аномалию в ПП 8в, где вторичная периодичность ПИ начинается не с W^+ , а с Re^{2+} , как это видно из графика на рис. 15.

данная аномалия объясняется тем, что конфигурация d^0 достигается в ПП 8в не на W^+ , а на Re^{2+} .

Как показали расчеты, процессы вторичной ионизации подчиняются той же закономерности, что и процессы первичной ионизации (уравнение (1)), но значения констант вместо N в уравнение (1), очевидно, необходимо подставлять заряд АО, который равен номеру груп-

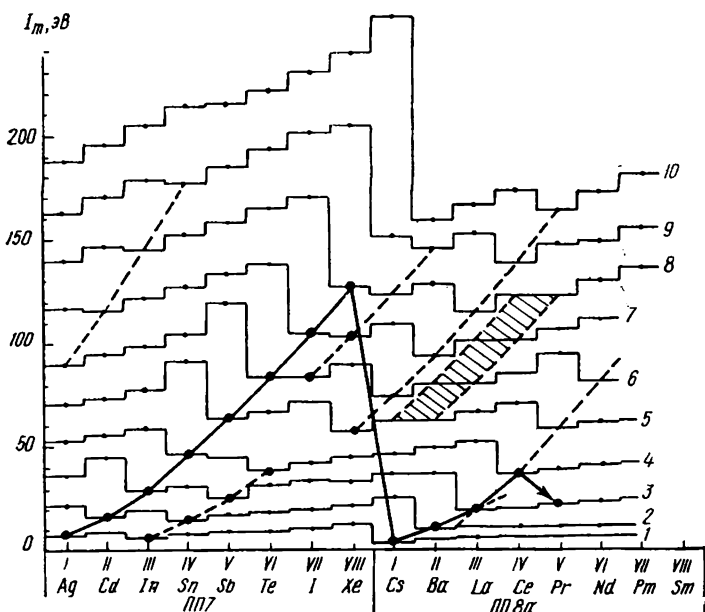


Рис. 14. Иодно-ксеноновая аномалия вторичной периодичности в ПП 7 и 8а.

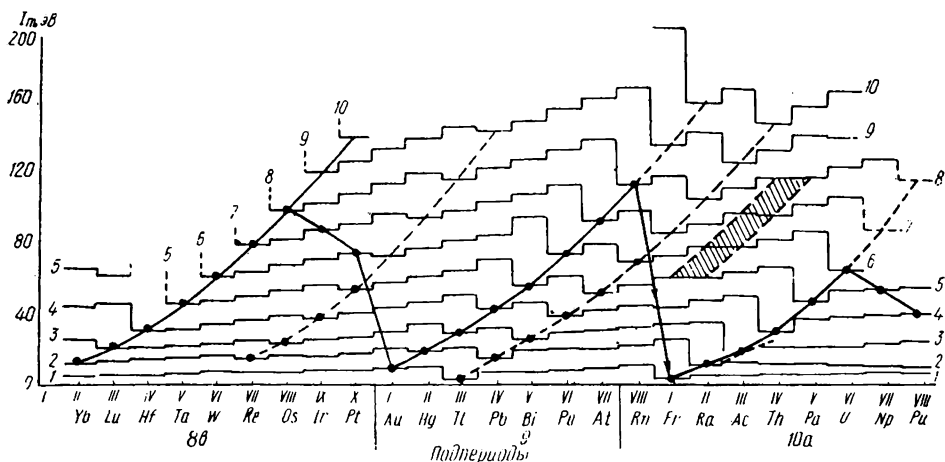


Рис. 15. Аномалии вторичной периодичности в ПП 8в — 10а.

пы только при первичной ионизации и в пределах группы. Если ионизация охватывает две группы или более, номера групп необходимо складывать. В табл. 3 приведены рассчитанные по экспериментальным данным константы уравнения (1) для первичной и вторичной ионизации, а в табл. 4 — символы АО. Из таблиц следует, что в 2, 3, 5, 7 и 9-м ПП заряд АО при вторичной ионизации равен $N - 2$ (или $[N_1 + N_2] - 2$ и т. д.), а в 4, 6 и 8-м ПП соответственно $N - 5$ (или $[N_1 + N_2] - 5$ и т. д.).

Своеобразная зависимость μ/I_1 от номера ПП для первичной и вторичной ионизации (и, следовательно, периодичности) представлена на рис. 16. Как видно из рисунка, это отношение вначале — при пер-

Таблица 3

Константы уравнения ионизации при первичной и вторичной периодичности

Номер ПП	I_1 , эВ	$-\mu$, эВ	μ/I_1	$-\nu$	1-ый ион	Последний ион	Периодичность*
1	13,59	0	0	0	H ⁺	Na ¹¹⁺	П
2	5,3	0,3	0,05	0,14	Li ⁺	Al ¹¹⁺	П
	8,3	1,22	0,1470	0,25	B ⁺	P ¹¹⁺	В
3	5,2	0,6	0,110	0,34	Na ⁺	Sc ¹¹⁺	П
	6,0	0,06	0,010	0,39	Al ⁺	V ¹¹⁺	В
4	4,3	0,9	0,20	0,18	K ⁺	Ni ¹⁰⁺	П
	6,7	1,87	0,276	0,26	Cr ⁺	As ¹⁰⁺	В
5	7,7	1,6	0,20	0,54	Cu ⁺	Sr ¹⁰⁺	П
	6,0	0,02	0,003	0,51	Ga ⁺	Nb ¹¹⁺	В
6	4,1	0,8	0,19	0,27	Rb ⁺	Pd ¹⁰⁺	П
	7,3	2,35	0,32	0,38	Mo ⁺	Sb ¹⁰⁺	В
7	7,6	1,8	0,23	0,52	Ag ⁺	Ba ¹⁰⁺	П
	5,8	0,29	0,05	0,62	In ⁺	Te ⁴⁺	В
8	3,9	0,60	0,15	0,36	Cs ⁺	Pt ¹⁰⁺	П
	6,1	1,10	0,18	0,54	Re ²⁺	Bi ¹⁰⁺	В
9	9,6	2,7	0,28	0,65	Au ⁺	Rd ¹⁰⁺	П
	6,1	0,23	0,037	0,68	Tl ⁺	Th ¹⁰⁺	В

* Здесь и в табл. 4 П—первичная периодичность, В—вторичная.

Таблица 4

Строение АО при первичной и вторичной периодичности

Номер п. п.	ПП (тип)	Вид периодичности	Заряд АО	Строение АО	Период
1	1 (s-p)	П	N	Ядро атома	1
2	2 (s-p)	П	N	(He)	2
3		В	$N-2$	(Be)=[(He)+2s ²]	
4	3 (s-p)	П	N	(Ne)	3
5		В	$N-2$	(Mg)=[(Ne)+3s ²]	
6	4 (s-d)	П	N	(Ar)	4
7		В	$N-5$	(Cr ⁺)=[(Ar)+3d ⁵]	
8	5 (d-p)	П	N	(Ni)=(Cu ⁺)=[(Ar)+3d ¹⁰]	
9		В	$N-2$	(Zn)=[(Ar)+3d ¹⁰ 4s ²]	
10	6 (s-d)	П	N	(Kr)	5
11		В	$N-5$	(Mo ⁺)=[(Kr)+5d ⁵]	
12	7 (d-p)	П	N	(Pd)=[(Kr)+4d ¹⁰]	
13		В	$N-2$	(Cd)=[(Kr)+4d ⁵ 5s ²]	
14	8 (s-d)	П	N	(Xe)	6
15		В	$N-5$	(Re ²⁺)=[(Xe)+4f ¹⁴ 5d ⁵]	
16	9 (d-p)	П	N	(Pt)=(Au ⁺)=[(Xe)+4f ¹⁴ 5d ¹⁰]	
17		П	$N-2$	(Hg)=(Xe)+[4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ²]	

Примечание. ПП аномальные и с f-элементами в таблицу не включены.

вичной ионизации — возрастает до 4-го ПП, затем стабилизируется, начиная с 5-го корреляция расщепляется и энергия упорядочения АО у нечетных ПП продолжает возрастать, а у четных — падать. При ионизации, соответствующей вторичной периодичности, энергия упорядочения наблюдается только у четных ПП, а у элементов нечетных ПП она близка к нулю. Это объясняется тем, что АО этих ПП построены на основе устойчивых конфигураций $d^{10}s^2$ (АО на основе Zn, Cd и Hg), в которых, по-видимому, процессы упорядочения не происходят. Исключение составляет АО 2-го ПП, который построен на основе Mg (или p^6s^2), но АО на основе Ne аномален по сравнению с остальными АО на основе благородных газов, и это обстоятельство, по-видимому, оказывает влияние на устойчивость АО и на основе Mg (см. табл. 4).

Представить первичную и вторичную периодичность в периодической таблице возможно, но громоздко. Более наглядно она показана

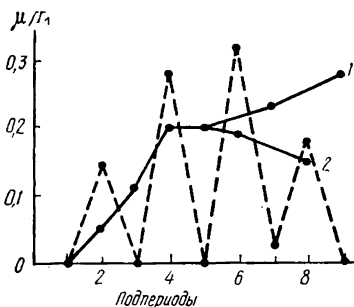


Рис. 16. Зависимость μ/I_1 от номера ПП: 1 — первичная периодичность, нечетные ПП; 2 — то же, четные; пунктир — вторичная периодичность.

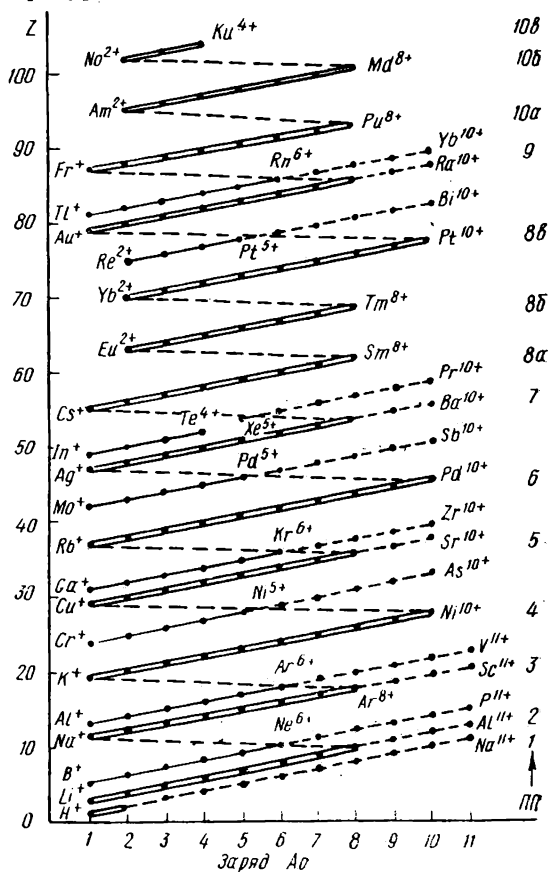


Рис. 17. Схема первичной и вторичной периодичности в периодической системе.

на в графическом варианте короткой формы таблицы на рис. 17, где приведена элементная и плазменная первичная и вторичная периодичность по ПИ. Первичная элементная периодичность показана двойной линией, вторичная — одинарной, плазменная — пунктирной. ОНХП для упрощения схемы на ней не показано.

В табл. 5 приведены уравнения первичной и вторичной ионизации в периодической системе в зависимости от типа ПП и его номера в периодической таблице (нумерация ПП по [14]). Из табл. 5 следует, что при первичной как элементной, так и плазменной периодичности наблюдаются уравнения ионизации четырех типов, а именно: уравнения ионизации для элементов, ионизируемых до АО, эквивалентного ядру атома (ПП 1—2), уравнения для ПП, в которые f -элементы не входят (ПП 2—3, 3—4, 4—5, 5—6 и т. д.), уравнения для f -элементов без сдвоенных f -электронов (ПП 8а, 10а) и уравнения для ПП, в которые входят f -элементы со сдвоенными f -электронами (ПП 8б—10б). При вторичной периодичности наблюдаются три типа нормальных уравнений ионизации и два типа аномальных. Нормальными условно названы уравнения со вторичной ионизацией за счет p^{1-6} -электронов (пп. 4, 5 табл. 4) и ионизацией d^{5-10} -электронов (п. 6 табл. 5). Аномальными

Номер п. п.	Уравнение ионизации	Номера ПП
Первичная периодичность ПИ		
1	$I_m = I_1 N^2$	1—2
2	$I_m = (I_1 - \mu) N^{2-\nu}$	2—3, 3—4, 4—5, 5—6, 6—7, 7—8, 8в—9, 9—10а и, вероятно, 10в
3	$I_m = (I_1 - \mu)^2 N^2$	8а, 10а
4	$I_m = (I_1 - \mu) N^{2+\nu}$	8б и, вероятно, 10б
Вторичная периодичность ПИ		
5	$I_m = (I_1 - \mu)(N - 2)^{2-\nu}$	2—3
6	$I_m = (I_1 - \mu)(N - 5)^{2-\nu}$	4—5, 6—7, 8в и, вероятно, 10в
7	$I_m = I_1(N - 2)^{2-\nu}$	3—4, 5—6, 9—10а и частично 7
8	$I_m = (I_1 - \mu)(N - 1)^{2-\nu}$	Частично 7 и 8а *
9	$I_m = (I_1 - \mu)(N - 3)^{2-\nu}$	Частично 7 и 8а **

* Первая иодно-ксеноновая аномалия; ** вторая.

являются уравнения для первой и второй иодно-ксеноновых аномалий (пп. 8 и 9 табл. 5). Причины исчезновения из уравнения ионизации константы μ в ПП 3—4; 5—6 и 9—10а были указаны ранее.

1. Менделеев Д. И. Основы химии. — М.; Л.: ГИЗ, 1927.—Т. 1. 660 с.; 1928.—Т. 2.—772 с.
2. Химия и периодическая таблица / Под ред. Сейто: пер. с япон. — М.: Мир, 1982.—314 с.
3. Яцимирский К. Б. Ионные радиусы и потенциалы ионизации. — Журн. общ. химии, 1953, вып. 6, № 6, с. 889—891.
4. Максимова И. Н. Ионизационные потенциалы и положение элементов в системе Д. И. Менделеева. — Журн. структур. химии, 1962, № 1, с. 70—79.
5. Шишочкин В. П. Основная и дополнительная периодичность в системе элементов Д. И. Менделеева. — В кн.: Периодический закон и строение атомов: Атомиздат, М., 1971, с. 118—128.
6. Грей Г. Электроны и химическая связь. — М.: Мир, 1969.—248 с.
7. Таблицы физических величин: Справочник / Год ред. И. К. Кикоина. — М.: Атомиздат, 1976.—419 с.
8. Тресвятский С. Г. Уточнение положения элементов триады железа в периодической системе элементов Д. И. Менделеева. — Докл. АН УССР. Сер. Б, 1983, № 2, с. 46—49.
9. Григорович В. К. Электронное строение и термодинамика сплавов железа. — М.: Наука, 1970.—290 с.
10. Тресвятский С. Г. Уточнение положения элементов триад платиноидов в периодической системе химических элементов Д. И. Менделеева. — Докл. АН УССР. Сер. Б, 1983, с. 57—60.
11. Годовиков А. А. Орбитальные радиусы и свойства элементов. — Новосибирск: Наука, 1977.—153 с.
12. Трифонов Н. Д. Редкоземельные элементы и их место в периодической системе. — М.: Наука, 1960.—191 с.
13. Григорович В. Н. Периодический закон Д. И. Менделеева и электронное строение металлов. — М.: Наука, 1966.—286 с.
14. Годовиков А. А. Периодическая система Д. И. Менделеева и силовые характеристики элементов. — Новосибирск: Наука, 1981.—93 с.
15. Сиборг Г. Эволюция периодической системы элементов со времени Д. И. Менделеева до наших дней. — В кн.: Сто лет периодического закона химических элементов. — М.: Наука, 1969.—129 с.
16. Кац Дж., Сиборг Г. Химия актиноидных элементов. — М.: Атомиздат, 1960.—680 с.
17. Гайсинский М. Н. Ядерная химия и ее применение. — М.: Изд-во иностр. лит., 1960.—720 с.
18. Спицын В. Н. Проблема валентности актиноидов и трансактиноидов с точки зрения периодического закона Д. И. Менделеева. — Радиохимия, 1974, 16, № 5, с. 659—662.

19. Несмеянов А. Н. К вопросу о положении трансурановых элементов в периодической системе элементов — Там же, с. 602—610.
20. Тресвятский С. Г. Размещение лантанидов и актинидов в периодической системе Д. И. Менделеева. — Хим. технология, 1981, № 6, с. 62—63.
21. Тресвятский С. Г. Размещение лантанидов и актинидов в периодической системе Д. И. Менделеева. — Там же, 1982, № 1, с. 62—63.
22. Тресвятский С. Г. Внутрішньоатомний донорно-акцепторний ефект у елементів f -родин періодичної системи Д. І. Менделєєва і уточнення місцезнаходження цих елементів у періодичній таблиці. — Вісн. АН УРСР, 1982, № 6, с. 15—22.
23. Таблицы спектральных линий. — 4-е изд. — М.: Наука, 1977.—798 с.
24. *Gmelin Handbuch der Anorganic Chemie*. Berlin; Heidelberg; New York: Spring. Verlag, 1976, Bd 4B, 481 S
25. Lambador T., Kumar T. Ionization potentials of uranium, neptunium and plutonium.— Indian J. Pure and Appl. Phys., 1978, 17. N 8, p. 538—550.
26. Синтез и исследование галогенидов редкоземельных элементов в состоянии высшей валентности / В. И. Спицын, Л. И. Мартыненко, Ю. М. Киселев, А. Н. Бранд. — В кн.: Тез. докл. XII Менделеевского съезда. М.: Наука, 1981, вып. 1, с. 109.
27. Физико-химические свойства одновалентного менделеевия и его хлорида / В. И. Спицын, Н. Б. Михеев, А. Н. Каменская и др. — Там же, с. 150.
28. Келлер К. Химия трансурановых элементов. — М.: Атомиздат, 1976.—437 с.
29. Бирон Е. Б. Явление вторичной периодичности. — Журн. русск. физ.-хим. о-ва. Ч. хим., 1915, № 47, с. 964—971.
30. Шукарев С. А. Элементарный (атомный) вес как периодическая функция и учение об элементах-двойниках.— Журн. общ. химии, 1949, 19, вып. 1, с. 3—7.
31. Шишочкин В. П. К вопросу о соответствии между теплотой образования химических соединений и положением элементов в таблице Д. И. Менделеева. — Там же, 1954, 24, № 5, с. 745—748.
32. Шишочкин В. П. О термохимической логарифмике. — Журн. физ. химии, 1957, 31, № 6, с. 1414—1416.

Институт проблем материаловедения АН УССР,
Киев

Поступила 06.07.83

УДК 541.8(091)

ВЛИЯНИЕ ИДЕЙ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА НА РАЗВИТИЕ ХИМИИ РАСТВОРОВ

Ю. Я. Фиалков

На протяжении всей многолетней научной деятельности Д. И. Менделеева его интерес к теоретическим и прикладным проблемам теории растворов оставался неизменно пристальным [1]. После того, как миновал напряженный период по обоснованию и укреплению периодического закона, Д. И. Менделеев снова возвращается к проблеме растворов и создает самое фундаментальное обобщение в данной области в естествознании XIX века — «Исследование растворов по удельному весу» [1, с. 381].

В химии растворов с именем Д. И. Менделеева обычно связывают две теоретические новации: «гидратную» теорию и методологию установления стехиометрии продуктов присоединения, образующихся в жидких системах. Однако влияние идей Д. И. Менделеева на становление и последующее развитие химии растворов значительно шире названных теоретических разработок.

В решении многих принципиальных вопросов общей и физической химии растворов чрезвычайно важную роль сыграло учение о периодичности. Обращение к закону Д. И. Менделеева позволило вскрыть закономерности, а в ряде случаев разработать обладающие высокой степенью прогнозируемости теоретические положения, которые охватывают многие свойства растворов. Выразительная плодотворность приложения периодического закона к объяснению свойств электролитных растворов простых и координационных соединений может быть проиллюстрирована обширным циклом работ ленинградской школы С. А. Шукарева — Л. С. Лилича [2], в которых разнообразные термо-