

А К А Д Е М И Я Н А У К С С С Р

Е. С. МАКАРОВ

**КРИСТАЛЛОХИМИЯ
ПРОСТЕЙШИХ СОЕДИНЕНИЙ
УРАНА, ТОРИЯ,
ПЛУТОНИЯ И НЕПТУНИЯ**

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА 1958

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ИНСТИТУТ ГЕОХИМИИ И АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ
им. В. И. ВЕРНАДСКОГО

Е. С. МАКАРОВ

КРИСТАЛЛОХИМИЯ
ПРОСТЕЙШИХ СОЕДИНЕНИЙ
УРАНА, ТОРИЯ,
ПЛУТОНИЯ И НЕПТУНИЯ



ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР

Москва 1958

Книга содержит исчерпывающий материал по кристаллохимии актинидных элементов. Рассматривается расположение атомов в кристаллах актинидов и простейших актинидных соединений, главным образом тория, урана, плутония и нептуния. Приводятся некоторые кристаллохимические закономерности, касающиеся аналогии актинидов с лантанидами и элементами подгрупп IVa, Va и VIa периодической системы Д. И. Менделеева.

ОТВЕТСТВЕННЫЙ РЕДАКТОР

академик А. П. ВИНОГРАДОВ

ОТ РЕДАКТОРА

Книга Е. С. Макарова «Кристаллохимия простейших соединений урана, тория, плутония и нептуния» представляет собой первый опыт систематизации кристаллохимических данных для простейших соединений наиболее хорошо изученных актинидных элементов. Ни за границей, ни у нас в Союзе еще не было издано отдельных книг по кристаллохимии актинидов, хотя отдельные обобщения В. Захарясена появлялись в различных сборниках.

Нет необходимости говорить о большом научном и практическом значении всестороннего изучения актинидов и их соединений, в том числе кристаллохимического их изучения. Возрастающее применение атомной энергии для мирных целей требует от науки более глубокого понимания природы актинидов. Оно поможет сознательному управлению всеми сложными процессами ядерной энергетики.

Многочисленный фактический материал по кристаллическим структурам актинидных соединений, сведенный в компактном виде в этой книге, поможет исследователям и инженерам шире воспользоваться кристаллохимическими данными. До сих пор эти данные были разбросаны в многочисленных литературных источниках.

В главе II разбираются некоторые вопросы общей кристаллохимии.

В главах III—V весьма полно приводятся кристаллические структуры полиморфных модификаций актинидов и простейших их соединений, далее радиусы ионов и атомов.

В последней, VI главе даются некоторые обобщения.

С момента открытия нептуния, а затем всех других заурановых элементов, в науке не оставляется спор о том, какой химический элемент в ряду актиний — калифорний является родоначальником семейства «5f-элементов».

Известны сторонники и «активидной» и «уранидной» гипотез. Автор правильно занял в этом отношении осторожную позицию Сиборга, предпочитая в настоящее время говорить не собственно о «5f-элементах», а об элементах «области 5f — 6d».

Далее, как нам кажется, представляет интерес и выдвигаемый в книге тезис о двойственности химической природы актинидов, аналогичных одновременно и лантанидам, и элементам подгрупп IVa, Va, VIa. По-видимому, сейчас уже своевременно подчеркнуть этот дуализм актинидов с тем, чтобы еще глубже выявить черты сходства и различия в химическом поведении этих элементов по отношению к другим элементам и выяснить их положение в периодической системе Д. И. Менделеева.

А. П. Виноградов

І. ВВЕДЕНИЕ

В научной литературе отсутствуют достаточно полные обзоры по кристаллохимии соединений актиноидных элементов. Статья В. Захариасена [1] посвящена обзору работ по кристаллохимии, главным образом соединений актиноидных элементов, или, как он их называет, «5f-элементов» с неметаллами. Опубликованы также многие работы по кристаллическим структурам металлических соединений тория, урана, плутония, и, отчасти, нептуния, и поэтому можно попытаться выяснить основные черты кристаллохимии соединений актиноидных металлов со всеми элементами периодической системы Менделеева, придерживаясь классификации по подгруппам элементов.

В настоящей книге будет сделана такая попытка, причем используются литературные данные, опубликованные в основном до июня 1957 г.

На современной экспериментальной стадии развития кристаллохимии задача сводится к рассмотрению результатов определения расположения атомов и выяснению на этой основе характера координации атомов и определению межатомных расстояний в кристаллах металлических соединений тория, урана, плутония и, отчасти, нептуния.

II. НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ОБЩЕЙ КРИСТАЛЛОХИМИИ

В настоящее время кристаллохимию можно определить как науку о химическом строении молекул в кристаллах, — о «химическом строении» в том духе, как это понимали А. М. Бутлеров и Кекуле, развивая теорию химического строения молекул органических соединений, имея в качестве исходного экспериментального материала лишь данные о химическом составе соединений и о некоторых их химических и физических свойствах. Современная химия располагает точными сведениями не только о количественных соотношениях и сорте атомов, входящих в соединения, но также и о расположении атомов в пространстве кристаллической решетки соединений. Знание химического состава соединений дают нам методы аналитической химии. Знание геометрического строения кристаллов химических соединений дают экспериментальные методы кристаллохимии — рентгенография, электронография и нейтронография. Во многих случаях геометрия атомных построек в кристаллах позволяет сделать однозначные выводы также и о химическом строении соединений, в смысле установления характера их молекулярного строения и выяснения соответствия между наблюдаемыми межатомными связями и валентностями атомов в соединении. Это имеет место для большинства органических соединений. Для большинства неорганических веществ кристаллохимии еще не научились устанавливать прямые количественные соотношения между экспериментально наблюдаемой геометрией атомных построек и эффективными валентностями атомов в этих постройках. Это — дело будущего. Отсюда, неизбежно, на настоящем этапе развития, кристаллохимия имеет дело главным образом с

пространственным распределением атомов в молекулах и кристаллах.

Несомненно, что полная количественная теория химического строения молекул в кристаллах потребует знания не только геометрического их строения, но также оценки энергии межатомных связей. Разработка энергетических аспектов кристаллохимии составляет задачу термодинамики и электронной теории твердого тела и находится сейчас в начальной стадии развития.

КЛАССЫ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР

Все разнообразие кристаллических структур простых и сложных веществ разбивается по характеру пространственного взаимоотношения атомов в решетке на пять классов: 1) молекулярные структуры; 2) цепочечные структуры; 3) слоистые структуры; 4) координационные структуры; 5) смешанные структуры.

В кристаллической решетке молекулярных структур отдельные молекулы (совокупность атомов) данного вещества существуют в виде более или менее пространственно обособленных структурных единиц с той или иной конфигурацией, определяемой характером расположения атомов внутри молекулы. Межатомные расстояния в пределах данной молекулы меньше, чем соответствующие межатомные расстояния для двух соседних молекул в кристалле.

В кристаллической решетке цепочечных структур атомы располагаются в виде более или менее разделенных друг от друга цепочек прямолинейной, спиральной или зигзагообразной формы, вытянутых в определенном для данной структуры направлении и принципиально бесконечных по длине.

Межатомные расстояния в пределах данной цепочки короче, чем соответствующие расстояния в пределах двух соседних атомных цепочек в кристалле. Атомные цепочки могут быть простыми (неразветвленными) и разветвленными.

В кристаллической решетке слоистых структур атомы располагаются в виде плоских или гофрированных параллельных слоев (пакетов), состоящих из

1, 2, 3.... подслоев и принципиально бесконечно протяженных в плоскости. Межатомные расстояния в пределах данного атомного слоя короче, чем соответствующие расстояния в пределах двух соседних атомных слоев в кристалле. Это означает, что отдельные атомные слои (пакеты) в кристалле разделены друг от друга некоторым «зазором» свободного пространства.

В кристаллической решетке координационных структур нельзя выделить пространственно-разобщенных атомных образований (молекул, цепочек, слоев), поскольку в ней каждый атом данного структурного сорта имеет одинаковый характер окружения (координации) соседними атомами, при одинаковых межатомных расстояниях с соседними атомами данного сорта. В координационной решетке все атомы образуют непрерывную пространственную вязь того или иного узора, принципиально бесконечной протяженности (практически ограниченную размерами монокристалла).

В кристаллической решетке смешанных структур могут одновременно присутствовать различные сочетания атомов, свойственные рассмотренным выше классам молекулярных, цепочечных, слоистых и координационных структур.

ТИПЫ СВЯЗИ И ИХ ХАРАКТЕРИСТИКА

Знание межатомных расстояний и координации атомов позволяет делать заключение о характере связи между теми или иными атомами в кристаллах. Так, совершенно очевидно, что связь между атомами внутри молекул, цепочек, слоев будет сильнее, чем между молекулами, цепочками и слоями в молекулярных, цепочечных и слоистых структурах, соответственно. С другой стороны, координационное число и форма координационного полиэдра для данного атома в кристалле могут непосредственно отвечать числу его связей и их направлению в пространстве как это, например, имеет место для атома углерода в алмазе. Однако в общем случае такого прямого соответствия не наблюдается, так как распределение силы межатомной связи в пространстве может носить ненаправленный, сферически-симметричный характер.

Современная кристаллохимия учит, что имеется четыре основных типа межатомной связи в твердых телах: ионная, гомеополярная, металлическая и вандерваальсовская.

В целях дальнейшего обсуждения мы приведем структурные и физико-химические характеристики каждого типа связи.

Ионная связь возникает вследствие электростатического притяжения между противоположно заряженными ионами, например Na^+ и Cl^- в NaCl . Характерной структурной чертой ионных соединений является то, что при кристаллизации они выбирают не молекулярный тип строения решетки, а координационный. Отсюда можно сделать заключение, что ионная связь пространственно не направлена и имеет сферически-симметричное распределение. Это, в принципе, должно было бы приводить к высококоординированным плотноупакованным структурам. Однако практически, этот принцип ограничивается двумя факторами: во-первых, строгим соотношением числа катионов и анионов, что необходимо для компенсации электрических зарядов; во-вторых, определенными пределами отношения атомных радиусов анионов и катионов, от чего зависит устойчивость того или иного типа координации. Однако при данных соотношениях указанных факторов, характерные ионные соединения всегда кристаллизуются в наиболее симметричных и плотноупакованных структурах. Характерными физико-химическими свойствами ионных соединений являются ионная электропроводность в расплавленном состоянии и непроводимость в твердом состоянии, а также растворимость их, с диссоциацией на ионы, в соответствующих растворителях.

Гомеополярная связь или, вернее, неполярная связь существует между химически однородными атомами, обобществившими одну, две, три или четыре пары своих валентных электронов для образования устойчивой электронной конфигурации соответствующего благородного газа. В отличие от ионной связи, гомеополярная связь имеет пространственно-направленный характер, который и предопределяет выбор того или иного класса структуры. Так, наличие между двумя атомами одной двухэлектронной связи, как это, например, имеет место у H_2 , Cl_2 и других галогенов, приводит к образованию

молекулярных структур. Наличие у атома двух двух-электронных связей может привести либо к образованию двухатомной молекулы (например, O_2), либо к образованию цепочек, которые могут быть или замкнутыми в кольцевидные молекулы из некоторого числа атомов (например, S_8), или бесконечными (например, Se_∞). Соответственно этому, кристаллические структуры будут принадлежать либо к молекулярному, либо к цепочечному классу. Наличие у атома трех двухэлектронных связей, может кроме молекулярных и цепочечных структур, приводить также к образованию слоистых структур (например, As_∞ , Sb_∞ , Bi_∞). Наконец, наличие четырех двухэлектронных связей, как это, например, имеет место у атомов углерода, приводит к трехмерному распределению связей с образованием в общем случае кристаллических структур координационного типа (например, алмаз). Строгая пространственная локализация гомеополярных связей при их небольшом числе для данного атома приводит, таким образом, к низким координационным числам атомов в гомеополярных кристаллических структурах и их сравнительно неплотной упаковке.

Характерными физическими свойствами гомеополярных соединений являются непроводимость электрического тока в расплавленном состоянии и нерастворимость в воде.

Металлическая связь обеспечивает сцепление атомов в металлах и их сплавах путем притяжения между положительно заряженными атомными остовами, занимающими узлы кристаллической решетки, с одной стороны и коллективизированными валентными электронами, образующими подвижный «электронный газ», пронизывающий межатомное устройство кристалла, с другой. Такой характер связи не сообщает типично металлическим структурам ни пространственных, ни численных ограничений: связь от каждого атома в этих структурах сферически распределена в пространстве на такое число соседних атомов, сколько их может быть геометрически упаковано вокруг данного атома. Поэтому при кристаллизации типичные металлы и их сплавы выбирают предельно плотноупакованные координационные структуры.

Характерными физическими свойствами соединений с металлической связью являются металлический блеск,

высокие электропроводность, теплопроводность и ковкость.

В а н д е р в а а л ь с о в с к а я с в я з ь в наиболее чистом виде проявляется при сжижении и кристаллизации благородных газов. Физическая ее природа недостаточно выяснена, но в структурном отношении она аналогична металлической связи, хотя и неизмеримо слабее ее, о чем свидетельствуют низкие температуры плавления твердых благородных газов и типичных насыщенных молекулярных соединений. Пространственная ненаправленность вандерваальсовской связи приводит к предельно плотноупакованным структурам твердых благородных газов, а также к сравнительно плотной упаковке насыщенных молекул в молекулярных кристаллах.

Из этого краткого описания четырех типов межатомной связи следует, что между данным типом связи и определенным классом структуры, в общем случае, прямой связи не имеется, и что изотипия кристаллического строения двух или нескольких веществ еще не указывает на изотипию межатомной связи у этих веществ. Только в сочетании с характерными физическими и химическими свойствами кристаллоструктурные данные могут помочь решению вопроса о типе межатомной связи в данном веществе.

Следующим важным положением общей кристаллохимии является признание возможности непрерывных переходов между различными типами связи. В сущности все бесконечное разнообразие реальных кристаллических фаз постоянного и переменного состава представляет собой своего рода к о н т и н у у м п е р е х о д н ы х с о с т о я н и й между четырьмя предельными типами связи: гомеополярной, ионной, металлической и вандерваальсовской. Стремление связывающихся атомов при взаимодействии друг с другом приобрести тем или иным путем устойчивую электронную конфигурацию атома соответствующего благородного газа является общей чертой как ионной, так и гомеополярной, а также и металлической связи. Это и обеспечивает возможность непрерывного перехода между указанными видами связи. В кристаллах с ионной связью валентные электроны полностью локализованы в атомных орбитах анионов, и, следовательно, отрицательный заряд (электронная плотность) периодически распреде-

лен, грубо говоря, в точках решетки. В гомеоплярных кристаллах валентные электроны ближайших соседних атомов обобществляются, образуя строго направленные линейные связи или «мостики» повышенной электронной плотности. В металлических кристаллах валентные электроны всех атомов коллективизируются, образуя электронный газ (облако), который равномерно распределен по всему свободному объему межионного пространства решетки.

Ясно, что между точечным, линейным и объемным распределением электронной плотности в кристаллах может быть достигнуто любое промежуточное состояние благодаря процессам «размазывания» или, наоборот, «стягивания» электронной плотности. Эти представления и лежат в основе введенного выше понятия о континууме переходных состояний связи. (Предполагается, что вандерваальсовская составляющая связи всегда присутствует в той или иной мере в сочетании с любым другим типом связи). С этой точки зрения становится понятным существование класса смешанных структур, в которых могут переплетаться структурные и физические характеристики ионной, гомеоплярной и металлической связей. Реальный мир кристаллических фаз не содержит в себе абсолютно чистых представителей ионной, гомеоплярной, металлической, или вандерваальсовской связей именно благодаря распространенности смешанных структур. Можно говорить лишь о более или менее близко отвечающих идеальной картине представителей четырех рассмотренных выше типов связи. Даже в молекулах органических соединений некоторые электроны связи могут быть делокализованы и обладать «металлическим» характером.

Характер распределения электронной плотности в кристаллах изучался экспериментально, методами рентгеновского фурье-синтеза, и имеющиеся в настоящее время немногочисленные данные полностью подтверждают обрисованную выше качественную картину четырех типов связи и их переплетение в смешанных структурах.

Необходимо отметить, что, несмотря на ясность качественной картины связи, еще не создана ее строгая единая физическая теория, которая позволяла бы количественно описывать силы связи и их характер для всего разнообра-

зия кристаллических структур, хотя в решении многих частных вопросов кристаллохимии и имеются значительные теоретические успехи.

Четыре рассмотренных выше основных типа межатомной связи в кристаллах, дополненные представлением о континууме переходных состояний связи, качественно описывают все многообразие твердых фаз как с физической, так и с химической точки зрения. Вообще говоря, нет разумных оснований к тому, чтобы между этими двумя точками зрения проводить какое-либо существенное различие, так как они сложились раздельно, скорее исторически, нежели чем принципиально — по причине различия в природе физических и химических сил межатомной связи. Однако в практическом обиходе как физики, так и химики часто разграничивают представления о физических силах сцепления атомов в кристаллах и химических валентных силах межатомной связи.

Кристаллохимия учит, что между «физической» и «химической» межатомными связями в кристаллах, в общем случае, нельзя проводить резкого различия, так как они едины. Наличие химической связи между атомами всегда приводит к большему их физическому сцеплению. Общеизвестна слабость межатомной связи в кристаллах благородных газов (Ar, Ne, Kr, Xe), характеризующаяся их чрезвычайно низкими температурами плавления и объясняющаяся отсутствием ковалентных связей между атомами и наличием лишь весьма слабых вандерваальсовских сил межатомного притяжения. Точно так же кристаллы, построенные из химически насыщенных неполярных молекул, отличаются низкими температурами плавления или возгонки и низкими значениями твердости, поскольку отдельные молекулы, хотя и прочно связанные силами химической связи внутри себя, между собою связаны лишь слабыми вандерваальсовскими силами (например, O₂, CO₂, Cl₂, органические соединения). Наличие полярной, водородной или гидроксильной связей между молекулами органических и неорганических соединений значительно увеличивает термическую устойчивость и физическую прочность кристаллов этих соединений по сравнению с кристаллами неполярных соединений (например, лед, высокополимеры). Еще более увеличивается прочность межатомного сцепления в случае ионных и особенно гомеополяр-

ных координационных кристаллов, где химические силы связи не замкнуты в пределах пространственно ограниченных молекул, а пронизывают весь кристалл в целом, как одну гигантскую молекулу (например NaCl , SiC , алмаз). Пример алмаза особенно наглядно иллюстрирует единство физической и химической связей в кристаллах: являясь физически наиболее прочным (твердым, тугоплавким) телом, кристалл алмаза представляет собой соединение атомов углерода, связанных между собою чисто химическими гомеополлярными валентными связями.

Под химической связью, в наиболее широком смысле слова, следует понимать такую межатомную связь, при которой соединяющиеся атомы тем или иным путем приобретают максимально устойчивые электронные конфигурации при данных физико-химических условиях (температуре, давлении, химическом составе), в результате чего система атомов принимает наиболее выгодное, при тех же условиях, энергетическое состояние. С этой точки зрения, к химической связи должна быть отнесена не только ионная и гомеополлярная связи, но также и металлическая связь, характеризующаяся наличием в кристалле катионов с электронной конфигурацией атомов благородных газов и пронизывающего катионную решетку электронного газа, который играет здесь своеобразную роль «коллективного аниона», если сравнивать металлы с ионными соединениями.

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ В КРИСТАЛЛОХИМИИ

Уже первые, проведенные на заре развития кристаллохимии определения структуры таких широко известных типичных химических соединений, как NaCl , ZnS , CaF_2 , SiO_2 , Cu_2O , CaCO_3 и т. п., показали отсутствие обозначенных молекулярных группировок в кристаллах указанных веществ.

Однако в других случаях было найдено, что кристаллы имеют молекулярную структуру, как, например, у твердой уголекислоты и у всех органических соединений. Позднейшие исследования показали, что, как правило, моле-

кулярное строение имеют кристаллы органических соединений, но что подавляющее большинство неорганических кристаллов не содержит в себе конечных молекулярных группировок.

Факт отсутствия дискретных молекул в кристаллах столь типичных химических соединений, как упомянутые выше NaCl , SiO_2 , CaCO_3 и т. п., и до настоящего времени остается еще недостаточно понятным для многих химиков, опасющихся изменения своих привычных молекулярных представлений, развитых еще со времен Авогадро — Канниццаро для химии газообразных и жидких сред.

Понятно, что до рентгеноструктурного анализа не существовало прямого экспериментального средства определения расположения атомов в твердых телах, и химикам ничего не оставалось делать, как пытаться перенести представления о строении газов и жидкостей на строение твердых тел, или же экспериментально изучать твердые тела в состоянии раствора или пара, что, конечно, не было адекватно изучению твердого состояния. Химики часто без достаточных оснований принимали атомные отношения компонентов в твердых соединениях, найденные из химического анализа, за числа атомов в молекулах этих соединений. Так, если, например, химический анализ приводил к атомному составу, выражаемому простейшей формулой типа AB_2 , то эта формула автоматически возводилась в ранг молекулы и считалось, что данное соединение построено из дискретных молекул AB_2 . Если эта процедура имела все основания для газообразных соединений, где дискретная молекула является вполне реальной сущностью, а также известные основания для некоторых простейших жидких соединений, то природа твердого состояния оказалась сложнее этих примитивных представлений.

Не следует думать, что между кристаллохимией и старой классической химией имеются какие-нибудь коренные разногласия. Кристаллохимия является неотъемлемой частью современной общей химии, и ее результаты дополняют, по-новому объясняют, а в некоторых случаях и решают вопросы, связанные с твердым состоянием вещества. Поэтому бесспорно, что, например, при выяснении вопросов внутреннего строения кристаллов решающее слово принадлежит кристаллохимии.

Как же объясняет кристаллохимия кажущееся исчезновение молекул в кристаллах твердых химических соединений? Многие кристаллохимики и физики считают, что молекулы в неорганических соединениях не исчезли, а, наоборот, приобрели такие гигантские размеры, что их можно держать в руках в виде отдельных монокристаллов соединений, как, например, NaCl , ZnS , SiO_2 , CaCO_3 и т. п. Понятие о дискретных микромолекулах следует заменить в случае многих твердых неорганических соединений понятием о гигантских сплошных макромолекулах, простирающихся, принципиально бесконечно, либо в трех, либо в двух, либо в одном измерениях пространства кристаллической решетки и отвечающих координационному, слоистому и цепочечному типам структуры, соответственно.

Это представление не является новым, так как процессы полимеризации и образования гигантских цепочечных молекул — макромолекул — уже давно известны в органической химии на примере таких веществ, как целлюлоза, резина, волокнистые протеины, высокополимеры и т. п. В неорганической химии мир гигантских молекул представлен значительно шире и разнообразнее благодаря большему числу химических элементов и форм связи, входящих в круг объектов неорганической химии. Различные промежуточные ступени между дискретными микромолекулами и гигантскими молекулами наблюдаются в результате полимеризации и в неорганической кристаллохимии (например, образование димеров Al_2Cl_6 , Fe_2Cl_6).

Следует отметить, что понятие «молекулы» в координационном, слоистом и цепочечном классах структур в настоящее время не может считаться окончательно выясненным.

КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ГРУППЫ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Если отношение металлов к неметаллам достаточно полно и хорошо изучено, то этого нельзя сказать об отношении металлов друг к другу. Учение о металлических сплавах начало развиваться не в рамках неорганической химии, а в рамках технической дисциплины — металловедения.

В химии металлических сплавов рассматриваются химические, так называемые металлические, или, иначе, интерметаллические соединения, а также твердые и жидкие растворы металлов друг в друге. Специфика металлических соединений заключается в неподчинении их стехиометрии, правилам обычных валентностей и в частом нарушении законов постоянства состава и простых кратных отношений. Нахождение законов образования интерметаллических фаз и их теоретическое объяснение представляют основную, еще не решенную задачу химии металлических сплавов. В решении этой задачи важная роль принадлежит кристаллохимии.

Металлические соединения обнаруживают большое разнообразие кристаллических структур и физико-химических свойств. Для кристаллохимии металлических сплавов еще не найдена такая общая закономерность, которая бы охватывала все разнообразие интерметаллических фаз в целом. Такой закономерностью долгое время считали, например, правило Юм-Розери, но оно оказалось действительным только для определенной группы сплавов латунного типа, ни в коей мере не охватывающей всего разнообразия интерметаллических фаз.

В действительности интерметаллические фазы по современному состоянию знания могут быть разбиты на несколько больших кристаллохимических групп, в каждой из которых действуют свои частные, эмпирически определяемые закономерности, сообщающие каждой группе ее характерные особенности. Перечень таких групп приводится ниже, при этом в качестве первой группы принимаются чистые металлы; перечисление дальнейших групп идет в порядке убывания металлических свойств и нарастания неметаллических свойств, согласно структурным и физико-химическим характеристикам разных типов связи:

1. Металлы
 - а) типичные;
 - б) полуметаллы
2. Неупорядоченные твердые растворы металлов
3. Упорядочивающиеся фазы
4. Плотнупакованные интерметаллические фазы
5. Фазы латунного типа
6. Фазы типа LiAl и NaTi

7. Фазы никель-арсенидного типа
8. Фазы типа Mg_2Sn и $AuAl_2$
9. Нормальновалентные интерметаллические фазы.

Характерной кристаллохимической чертой типичных металлов является образование структур с плотнейшей упаковкой атомов в кристаллах по типу:

Каждый атом имеет:

- | | |
|--|---------------------------------------|
| 1. Гексагональной плотнейшей упаковки | } 12 ближайших равноотстоящих соседей |
| 2. Кубической плотнейшей упаковки | |
| 3. Кубической объемноцентрированной упаковки | } 8 ближайших и 6 близких соседей |

Образование плотноупакованных структур у металлов объясняется пространственно-ненаправленным, сферическим характером силового поля металлической связи.

Совсем другая закономерность наблюдается для полуметаллов. Характерной кристаллохимической чертой класса полуметаллов является образование $(8-N)$ -структур, т. е. таких структур, где каждый атом имеет $(8-N)$ ближайших соседей (N — номер группы периодической системы элементов для данного металла), а не 12 соседей, характерных для типичных металлов. Как полагают в кристаллохимии, образование $(8-N)$ -структур обусловлено наличием $(8-N)$ гомеополярных, пространственно-направленных связей у каждого атома данной группы, накладывающихся на металлическую связь. Постепенный характер нарастания металлических свойств при увеличении числа гомеополярных связей и их размазывания с переходом в металлическую связь особенно наглядно появляется в ряду кристаллов:

№ подгруппы \rightarrow	VII	VI	V	IV	III	II	I
Элемент \rightarrow	Br	Se	As	Ge	Ga	Zn	Cu
$(8 - N)$ ближайших соседей в кри- сталле } \rightarrow	1	2	3	4	5	6	12

Многие металлы способны смешиваться друг с другом при любых соотношениях как в расплавленном состоянии, так и после затвердевания, образуя непрерывные ряды жидких и твердых растворов (например: $\text{Au} - \text{Cu}$, $\text{Fe} - \text{Cr}$, $\text{Mg} - \text{Cd}$, $\text{As} - \text{Sb}$, $\text{Se} - \text{Te}$).

Непрерывные двойные твердые растворы могут существовать стабильно в определенных температурных интервалах и часто ниже некоторой температуры превращаются в упорядоченные фазы.

Непрерывные твердые растворы образуются в тех случаях, когда сплавляемые металлы близко аналогичны по характеру связи и по размерам атомов; при этом одинаковость симметрии решетки у компонентов благоприятна, но в общем случае, не обязательна. Различают два случая образования твердых растворов:

- 1) твердые растворы без изменения симметрии решетки с изменением химического состава (например, $\text{Cu} - \text{Au}$);
- 2) твердые растворы с изменением симметрии при изменении состава (например, $\text{Cu} - \gamma\text{Mn}$).

Характерной кристаллохимической чертой непрерывных твердых растворов металлов является сохранение кристаллической структуры компонентов при неупорядоченном распределении атомов обоого сорта по узлам решетки. В решетке неупорядоченного твердого раствора атомы компонентов обобщаются благодаря близости их размеров и химической природы. Общее координационное число в решетке твердого раствора остается таким же, как и в решетке исходных компонентов. Межатомные расстояния в твердых растворах в общем усредняются по сравнению с компонентами, но обычно не по линейному закону, а с отступлениями либо в сторону сжатия (чаще), либо в сторону расширения (редко). Эти выводы заставляют предполагать, что характер связи в непрерывных неупорядоченных твердых растворах не изменяется существенно по сравнению с исходными компонентами. То есть, например, если у типичных металлов Au и Ag связь чисто металлическая, то и в твердых растворах $\text{Au} - \text{Ag}$ она останется такой же; если у Bi и Sb связь не чисто металлическая, а с наложением гомеопольярной, то и в твердых растворах $\text{Bi} - \text{Sb}$ связь будет гомеопольярно-металлической. Наличие «ближней упорядоченности» в решетке твердых растворов этого типа

указывает на тенденцию к переходу в состояние, свойственное «упорядоченным фазам».

В подавляющем большинстве случаев в двойных интерметаллических системах имеет место **о г р а н и ч е н н а я** **р а с т в о р и м о с т ь** одного металла в другом. На диаграммах состояния области твердых растворов, примыкающие к чистым компонентам, называются обычно твердыми растворами α .

Атомы растворяемого элемента в решетке металла-растворителя могут размещаться либо по принципу **з а м е щ е н и я**, либо по принципу **в н е д р е н и я**, при этом в обоих случаях может или происходить или не происходить непрерывное изменение симметрии решетки металла-растворителя. Соответственно этому следует различать четыре основных случая строения твердых растворов α :

а) α -твердые растворы замещения без изменения симметрии решетки, например, α (Ag—Mg);

б) α -твердые растворы замещения с изменением симметрии решетки, например, α (In — Tl);

в) α -твердые растворы внедрения без изменения симметрии решетки, например, α (α Ti — O);

г) α -твердые растворы внедрения с изменением симметрии решетки, например, α (V — O).

В отличие от непрерывных твердых растворов ограниченные твердые растворы α , как мы видели выше, могут быть построены как по типу замещения, так и по типу внедрения и могут включать комбинации элементов, сильно разнящихся между собой в химическом отношении, а следовательно, и в отношении характера связи. Поэтому, характер связи у α -твердых растворов может в общем меняться в более широких пределах, чем у непрерывных твердых растворов, и может в значительной мере испытывать наложение гомеопольной и ионной связей. В таких случаях α -фазы правильнее считать не «твердыми растворами», а химическими соединениями переменного состава. В особенности это касается «фаз внедрения», к которым относятся все α -твердые растворы неметаллов в переходных металлах.

Неупорядоченные твердые растворы, в которых атомы компонентов статистически замещают узлы решетки, мо-

гут при понижении температуры ниже некоторого критического значения переходить в упорядоченное состояние, при котором атомы разного сорта занимают друг относительно друга некоторые закономерно повторяющиеся положения в решетке.

Упорядочивающимися фазами мы будем называть такие фазы, которые возникли в результате процесса упорядочения неупорядоченных твердых растворов как непрерывных, так и ограниченных α -твердых растворов.

Все известные и хорошо изученные случаи образования упорядочивающихся фаз относятся к твердым растворам замещения. Упорядочивающиеся фазы могут образовываться или без изменения симметрии решетки неупорядоченного твердого раствора, что наблюдается для большинства случаев, или, реже, с изменением симметрии решетки неупорядоченного твердого раствора, из которого образуется данная упорядоченная фаза. Реальные примеры упорядоченных фаз относятся к трем типам широко распространенных металлических структур: кубической объемноцентрированной, кубической гранецентрированной и гексагональной плотноупакованной.

Имеющиеся к настоящему времени структурные исследования указывают, что ни в одной из систем с непрерывными твердыми растворами металлов, обладающих кубической объемноцентрированной структурой, не найдено упорядоченных фаз, построенных по наиболее простому для этой структуры типу упорядочения — по типу CsCl. Так, например, в системах Fe — Cr и Fe — V непрерывные твердые растворы в области составов FeCr и FeV распадаются ниже температур 900 и 1200° C, соответственно, на области упорядоченных тетрагональных σ -фаз, имеющих сложную, низкосимметричную и еще окончательно не установленную структуру, родственную β U.

На основе кубической объемноцентрированной структуры с двумя атомами в элементарной ячейке известны следующие три типа упорядоченных структур в твердых растворах:

- а) FeAl
- б) Fe₃Al
- в) Cr₂Al

Известны следующие основные, хорошо изученные, типы сверхструктур на основе кубической гранецентрированной структуры:

Cu_3Au
 CuAu_I
 CuPt
 $\text{CuPt}^*_{2,64}$
 CuPt_7
 CuAu_{II}
 CuPd

Известны два типа сверхструктуры для упорядочивающихся фаз на основе гексагональной плотнейшей упаковки:

MgCd
 $\text{Mg}_3\text{Cd} (\text{Ni}_3\text{Sn})$

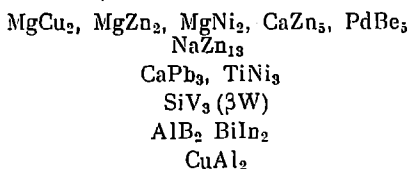
Во многих системах металлов образование непрерывных или широких областей твердых растворов и упорядочивающихся фаз не осуществляется из-за неблагоприятных объемных соотношений атомов или из-за существенного различия в химической природе атомов. В таких системах могут образовываться промежуточные интерметаллические фазы постоянного или переменного состава, причем состав этих фаз может отвечать, но в общем случае, может и не отвечать простому соотношению компонентов. Если соединяющиеся элементы носят ярко выраженный металлический характер, то образуемые ими соединения также будут металлическими, а это скажется прежде всего в том, что под влиянием сферического, по характеру, силового поля металлической связи, атомы упакуются в кристаллической решетке соединения наиболее компактным способом. Известно, что при плотнейшей упаковке **р а в н ы х** сферических атомов, как это имеет место в истинных металлах, координационное число не может превышать 12. В случае плотнейших упаковок атомов **р а з н о г о** размера очевидно, что координационное число может быть больше, чем 12, и оно будет зависеть от соотношения величин атомных радиусов, а также и от условий симметрии структуры, в которой предпочло кристаллизоваться данное соединение.

* Ранее известной, как CuPt_3 .

К группе плотноупакованных интерметаллических фаз мы будем относить фазы, обладающие высококоординированными кристаллическими структурами, т. е. такими, в которых общее координационное число атомов хотя бы одного сорта будет больше или, по крайней мере, не меньше, чем 12. Хотя такие структуры образуются под доминирующим влиянием металлической связи, многие из них заключают в себе признаки наложения гомеоплярной связи между атомами одного сорта, что сказывается в образовании трехмерных, плоских, линейных или даже «островных» (дискретно-молекулярных) атомных образований, ясно различимых в общей решетке по характеру координации, или по укорочению межатомных расстояний, в сравнении с суммой атомных радиусов, взятых для элементарного состояния.

Для группы плотноупакованных интерметаллических фаз не найдено никаких специальных закономерностей кроме самой общей, заключающейся в том, что компоненты этих фаз являются ярко выраженными металлами, и что структурные типы, в которых они кристаллизуются, являются, так сказать, привилегией металлического состояния, поскольку солеобразные фазы, как правило, в них не кристаллизуются.

Наиболее широко распространенные и типичные представители группы плотноупакованных интерметаллических фаз кристаллизуются в структурных типах:



Под фазами латунного типа подразумеваются β -, γ - и ϵ -фазы системы медь — цинк и многие аналогичные им фазы в других системах, образованных Cu, Ag, Au и переходными металлами с одной стороны и «полуметаллами», с другой. Так как эти фазы отвечают, как правило, определенным «электронным концентрациям», измеряемым отношением общего числа валентных электронов к общему числу атомов в ячейке данной фазы, то Д. Д. Бернал предложил в 1933 г. называть эти фазы

«электронными соединениями». Электронные концентрации суть:

$$\begin{aligned} \text{для } \beta\text{-фаз} &: 3/2 \\ \text{для } \gamma\text{-фаз} &: 21/13 \\ \text{для } \epsilon\text{-фаз} &: 7/4 \end{aligned}$$

Часто эти фазы называют также «фазами Юм-Розери», по имени английского исследователя, сформулировавшего вместе с А. Вестгренем в 1926 г. правила электронной концентрации.

Как мы видели выше, в группе плотноупакованных интерметаллических фаз «ведущим» принципом был единственно принцип плотной упаковки атомов, или атомных групп, и электронная концентрация не подчинялась там какой-то определенной закономерности, как это имеет место для фаз латунного типа. Вообще говоря, кажется мало вероятным, чтобы электронная концентрация не играла никакой роли и в группе плотноупакованных фаз, так как, в конечном счете, она определяет характер заполнения энергетических зон Бриллюэна, которые, в свою очередь, предопределяют выбор той или иной кристаллической структуры данной фазой. Возможно, что незнание эффективных количеств валентных (свободных) электронов в чистых металлах и их соединениях не позволяет в настоящее время выявить закономерности, касающиеся электронных концентраций в группе плотно-упакованных интерметаллических фаз. Но для фаз латунного типа, где гетерополярность играет уже, по-видимому, существенную роль, обычные валентности металлов приобретают больший вес при взаимодействии атомов, что и определяет относительную устойчивость электронных концентраций $3/2$, $21/13$, $7/4$ для больших групп β -, γ - и ϵ -фаз. Правда, и здесь приходится иногда прибегать к некоторым произвольным допущениям, для того, чтобы удовлетворить требованиям правил электронных концентраций: так, валентность переходных металлов в большинстве случаев принимается равной нулю, но иногда, например, в β (Ni—Zn), γ (Cr — Al) валентности Ni и Cr принимаются равными 1, а для Al — 2.

Итак, ведущим кристаллохимическим принципом в группе фаз латунного типа является принцип характерных электронных концентраций $3/2$, $21/13$, $7/4$. Все фазы

латунного типа обладают широкими областями однородности по химическому составу и являются типичными соединениями переменного состава.

Если вместо элементов подгруппы меди или переходных элементов, в сочетании с элементами второй и третьей подгрупп б (Zn, Cd, Hg, Al, Ga, In, Tl) взять щелочные и щелочноземельные металлы, то в этих системах мы найдем фазы состава АВ, которые в структурном отношении близко аналогичны β -фазам латунного типа. Сюда относятся ф а з ы т и п а LiAl, обладающие кубической структурой типа CsCl, а также ф а з ы т и п а NaTl, структура которых является производной от типа CsCl. В кристаллохимическом отношении фазы типа LiAl и NaTl характеризуются тем, что они в большинстве своем не подчиняются правилу электронной концентрации 3/2, свойственному β -фазам латунного типа. Электронная концентрация для LiAl и NaTl равна $4/2 = 2$.

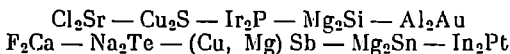
В сплавах переходных металлов с полуметаллами подгруппы б и некоторыми неметаллами (сера, селен) очень часто образуются так называемые н и к е л ь - а р с е н и д н ы е ф а з ы, обладающие широкими областями однородности переменного состава, лежащими в пределах от A_2B до AB_2 . По своему кристаллическому строению эти фазы являются производными от гомологических структурных типов Ni_2In — $NiAs$ — $NiTe_2$, или непосредственно относящимися к этим типам структуры при составах A_2B , АВ и AB_2 , соответственно. В кристаллохимическом отношении, группа никель-арсенидных фаз занимает промежуточное положение между фазами типа γ -латуни, структура которых близко родственна структуре типа Ni_2In и фазами типа $NiTe_2$, слоистая структура которых, относящаяся к типу CdI_2 , характерна скорее для солеобразного, нежели чем для металлического состояния. Следовательно, характер межатомной связи в никель-арсенидных фазах варьирует в широких пределах от преимущественно металлического до ионно-гомополярного.

Фазам никель-арсенидного типа родственны по характеру координации фазы типа Co_2Si , Rh_2Ge и Mn_5Si_3 .

Ф а з ы т и п о в Mg_2Sn и Al_2Au изоморфны: они обладают кубической структурой флюоритового или антифлюоритового типа. «Анти» — в том смысле, что анионная

часть решетки в CaF_2 структурно-эквивалентна катионной (магниевой) части решетки в Mg_2Sn , а катионная часть решетки в CaF_2 структурно-эквивалентна анионной (оловянной) части решетки в Mg_2Sn . Различие между фазами типов Mg_2Sn и Al_2Au заключается в том, что в то время, как первые подчиняются правилам классических валентностей и формально могут быть описаны как «ионные соединения», вторые этим правилам не подчиняются (по крайней мере в явном виде). Однако подчинение правилам классических валентностей у фаз типа Mg_2Sn является кажущимся, поскольку металлические свойства (металлический блеск, электронная проводимость) этих фаз не позволяет считать, что в них имеет место чисто ионная связь, при которой, очевидно, оба валентных электрона магния переходили бы в полное владение аниона Sn^{4-} . В действительности, мы еще не знаем эффективных значений валентностей атомов в фазах с металлическим типом межатомной связи, или не знаем тех скрытых механизмов межатомной связи, в которых тем или иным способом проявляются классические валентности атомов.

Выражаясь фигурально, фазы с флюоритовой структурой «одной ногой» стоят в группе нормально-валентных химических соединений, и эта «нога» есть группа фаз типа Mg_2Sn , а «другой ногой» (Al_2Au) — в группе интерметаллических фаз, где неподчинение валентным правилам химии является обычным. Характер межатомной связи у соединений, обладающих структурой типа флюорита, изменяется в широких пределах от ионного для типичных солей, до существенно металлического в интерметаллических соединениях типа Al_2Au . Постепенный переход от ионной к металлической связи в флюоритовых фазах можно иллюстрировать такими последовательными рядами соединений:



Интерметаллические фазы, состав которых удовлетворяет обычным значениям валентностей входящих в них элементов и может быть объяснен с точки зрения наличия в них ионных или гомеополярных межатомных связей, будем называть нормально-валентными фазами. Эти фазы образуются при соединении полу-

металлов друг с другом, а также щелочных и щелочно-земельных металлов с полуметаллами, и по природе межатомной связи близки к ионным и гомеоплярным солям, хотя и носят еще более или менее ярко выраженные, металлические свойства. Все эти фазы имеют исчезающе узкие области переменного состава, или же имеют постоянный, простой и рациональный, с точки зрения выполнения валентных правил, химический состав. Среди значительного разнообразия нормально-валентных интерметаллических фаз наиболее распространены фазы, обладающие структурами типов:

MgSe (NaCl-тип), AlSb ($\text{ZnS}_{\text{куб}}$ -тип), MgFe ($\text{ZnS}_{\text{гекс}}$ -тип),
 Na_3As , Mg_3Bi_2 (La_2O_3 -тип), Mg_3As_2 (Mn_2O_3 -тип) Li_3Bi (BiF_3 -тип)

Помимо фаз, входящих в указанные группы, остается большое число более мелких групп и отдельных фаз, обладающих индивидуальными структурами, которые по своему характеру занимают либо промежуточное положение между этими группами, либо более или менее близко подходят к одной из них. Вся область интерметаллических фаз в целом представляет собой континуум переходных состояний связи между металлическим и солеобразным классами веществ. Перечисленные выше кристаллохимические группы интерметаллических фаз можно рассматривать как основные вехи на пути этого перехода, которые мы в настоящее время в состоянии наметить. В каждой из этих групп тип связи не фиксирован строго, но допускает более или менее широкие вариации отношений между металлической, гомеоплярной и ионной связями. Уже в настоящее время, между некоторыми кристаллохимическими группами, как, например, между группой фаз γ -латунного типа и группой фаз никель-арсенидного типа, найдены постепенные структурные переходы, отражающие постепенные изменения характера связи. В других случаях, как например в группе фаз флюоритового типа структуры (фазы типа $\text{Mg}_2\text{Sn} - \text{Al}_2\text{Au}$), постепенный характер перехода связи от солеобразного к металлическому можно наблюдать в пределах одного структурного типа. Более детальное изучение зависимости кристаллического строения интерметаллических фаз от их химического состава, приведет в будущем к открытию новых закономерностей, связывающих между собой отдельные группы фаз.

III. КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ПОЛИМОРФНЫХ МОДИФИКАЦИЙ ТОРИЯ, УРАНА, НЕПТУНИЯ И ПЛУТОНИЯ

Полиморфные модификации данного элемента, или его простые тела, являются различными видами соединений атомов одного и того же элемента друг с другом. Межатомные связи в них осуществляются электронами, и простые тела могут рассматриваться как простейшие химические соединения атомов данного элемента друг с другом. С них и следует начинать рассмотрение кристаллохимии соединений каждого элемента.

Полиморфизм актинидов весьма разнообразен и интересен. В общем, он усложняется при переходе от тория к плутонию. Если торий имеет только две полиморфные модификации с обычными для металлов простыми кристаллическими структурами, то у урана и нептуния их уже по три, а у плутония — шесть, причем по своей кристаллической структуре почти все модификации урана, нептуния и плутония уникальны и не встречают аналогов среди элементов с меньшими атомными номерами. Это говорит о своеобразии электронного строения атомов этих тяжелых элементов и о большой чувствительности электронных состояний у этих атомов к температурным изменениям, если считать, что полиморфные видоизменения вещества обусловлены изменениями электронных структур связанных атомов и соответствующими качественными изменениями межатомных связей. Действительно, как мы увидим ниже, у плутония в температурном интервале от 122 до 476° С перестройка в расположении атомов, связанная с полиморфными переходами, происходит пять раз.

Общей чертой полиморфизма рассматриваемых актинидов является то, что наиболее высокотемпературные

(состояние предплавления) модификации как у тория, так и у урана, нептуния и плутония обладают одинаковой кристаллической структурой — простейшей кубической объемноцентрированной структурой типа αFe .

Теперь рассмотрим расположение атомов и межатомные расстояния отдельно для каждой модификации тория, урана, нептуния и плутония.

ТОРИЙ

До 1954 г. считалось, что элементарный торий не имеет других модификаций, кроме кубической гранецентрированной. В 1954 г. Чиотти [2] показал, что при температурах выше 1400°C образуется кубическая объемноцентрированная модификация тория, устойчивая вплоть до температуры плавления металла. Таким образом, в настоящее время следует считать, что торий имеет две полиморфные модификации: низкотемпературную — αTh и высокотемпературную — βTh .

1. αTh устойчив при температурах до 1400°C . Структура — кубическая гранецентрированная типа Cu [1]. Плотнейшая кубическая упаковка с четырьмя атомами в элементарной ячейке. Пространственная группа $\text{O}_h^5 - \text{Fm}\bar{3}\text{m}$. Координаты атомов: $000, 0\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}, \frac{1}{2}0\frac{1}{2}\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\frac{1}{2}0$. Постоянная решетки $a = 5,085\text{\AA}^*$. Каждый атом имеет двенадцать ближайших соседей на расстоянии $\frac{\sqrt{2}}{2}a = 3,59\text{\AA}$, откуда атомный радиус αTh равен $1,795\text{\AA}$.

2. βTh устойчив при температурах выше 1400°C . Структура кубическая объемноцентрированная типа αFe , с двумя атомами в элементарной ячейке. Пространственная группа $\text{O}_h^2 - \text{Im}\bar{3}\text{m}$. Координаты атомов $000, \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$. Постоянная решетки $a = 4,11\text{\AA}$. Каждый атом имеет восемь ближайших соседей на расстоянии $\frac{\sqrt{3}}{2}a = 3,56\text{\AA}$, откуда атомный радиус βTh равен $1,78\text{\AA}$.

* Здесь и в дальнейшем значения постоянных решетки и межатомных расстояний даются в истинных ангстремах $1\text{\AA} = 1,0027\text{ нм}$.

УРАН

1. α U устойчив при температурах до 668°C [3]. Кристаллическая структура α U определена в 1937 г. Джекобом и Уорреном порошковым методом [4]. Позднее правильность определения этой структуры была подтверждена на монокристалле α U Лукешом [5]. Структура α U ромбическая, собственного типа. Значения постоянных решетки: $a = 2,858 \text{ \AA}$; $b = 5,877 \text{ \AA}$; $c = 4,955 \text{ \AA}$. В элементарной ячейке содержится четыре атома урана. Пространственная группа $D_{2h}^{17} - Cmc$. Координаты атомов: $4U$ в $4(c)$: $0\bar{y}\frac{1}{4}$; $\frac{1}{2}\frac{1}{2} + y\frac{1}{4}$; $0\bar{y}\frac{3}{4}$; $\frac{1}{2}\frac{1}{2} - y\frac{3}{4}$; $y = 0,105$.

Структура α U представляет собой ромбически искаженную структуру гексагональной плотнейшей упаковки. Характерной чертой структуры α U является образование зигзагообразных цепочек атомов, пронизывающих кристалл в направлении оси z , как это можно видеть из анализа проекций структуры на фиг. 1. Каждый атом имеет по два ближайших соседа, расположенных в данной зигзагообразной цепочке на расстоянии $2,77 \text{ \AA}$. Два следующих ближних соседних атома расположены в других цепочках на расстоянии $2,86 \text{ \AA}$. Кроме того, имеются более удаленные четыре соседних атома на расстоянии $3,28 \text{ \AA}$ и еще четыре — на расстоянии $3,37 \text{ \AA}$.

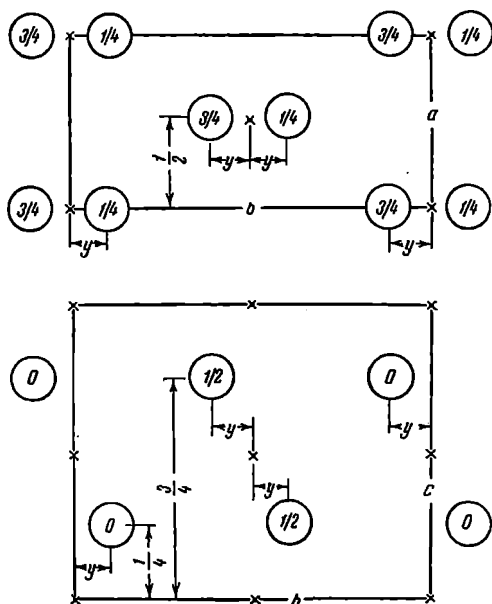
Таким образом, атомный радиус урана, взятый как половина ближайшего межатомного расстояния, равен $1,385 \text{ \AA}$. «Металлический», т. е. приведенный к координационному числу 12 с помощью поправки, например, по Полингу [6], атомный радиус урана равен $1,53 \text{ \AA}$.

Весьма интересным свойством α U, не получившим еще полного теоретического объяснения, является сильная анизотропия термического расширения α U с отрицательным коэффициентом в направлении оси y [3].

2. β U устойчив в температурном интервале от 668 до 774°C [3]. Структура тетрагональная собственного типа. Значения постоянных решетки, приводимые Такером [7] и Тьюлисом [8], для сплава урана с хромом и для чистого β U несколько различны, однако, сам Такер указал [7], что значения постоянных решетки, приводимые Тьюлисом, более точны.

Приводим значения постоянных решетки. По Тьюлису

[8], βU при 720°C имеет: $a = 10,759 \pm 0,001 \text{ \AA}$, $c = 5,656 \pm 0,001 \text{ \AA}$; вычисленная плотность $\delta = 18,11 \text{ г/см}^3$; характеристическая дебаевская температура равна 270°K . Сплав урана с хромом (1,4 атомн. %) в закаленном от 720°C состоянии имеет (при комнатной температуре): $a = 10,590 \pm 0,001 \text{ \AA}$; $c = 5,634 \pm 0,001 \text{ \AA}$; плотность $\delta = 18,56 \text{ г/см}^3$; по Такеру [7]: $a = 10,52 \text{ \AA}$; $c = 5,57 \text{ \AA}$. Постоянные решетки того же сплава при 720°C : $a = 10,763 \pm 0,005 \text{ \AA}$; $c = 5,652 \pm 0,005 \text{ \AA}$; вычисленная плотность $17,93 \text{ г/см}^3$.



Фиг. 1. Проекция структуры αU на грани ячейки по Джекбу и Уоррену.

Кристаллическая структура βU была впервые определена Такером на монокристалле сплава урана с хромом (1,4 атомн. %), закаленного от 720°C [7]. Такер нашел, что в этом случае структура βU весьма сложна и относится к нецентросимметричной группе $C_{4v}^4 - R4nm$. Структуру чистого образца βU порошковым методом при высоких

температурах изучал Тьюлис [8], результаты которого в общих чертах подтвердили данные Такера, но имели отличия в экспериментальных интенсивностях рентгеновских интерференций.

Впоследствии Такер и Сенио [9] на основании вновь полученных значений интенсивностей интерференционных линий уточнили первоначально предложенную структуру βU , отнеся ее к centrosymmetric пространственной группе $D_{4h}^{14} - P4/mnm$. Наконец в 1954 г. Тьюлис и Стипл [10] еще более уточнили атомные параметры структуры βU в рамках неcentrosymmetric пространственной группы $C_{4v}^{14} - P4nm$. Структура βU , найденная Тьюлисом и Стиплом, занимает промежуточное положение между двумя вариантами, предложенными Такером [7] и Такером и Сенио [9], и может рассматриваться в настоящее время как наибольшее приближение к действительности. Ниже приводятся данные о кристаллической структуре βU по Тьюлису и Стиплу.

В элементарной ячейке βU содержится 30 атомов. Пространственная группа $C_{4v}^{14} - P4nm$. Координаты атомов*: 2U_I в $2(a): z = 0,68$; 4U_{II} в $4(c): x = 0,105, z = 0,22$; 4U_{III} в $4(c): x = 0,290, z = 0,00 \pm 0,02$; 4U_{IV} в $4(c): x = 0,690, z = 0,48$; 8U_V в $8(d): x = 0,547, y = 0,227, z = 0,27$; 8U_{VI} в $8(d): x = 0,367, y = 0,041, z = 0,18$.

Проекция структуры βU на плоскость (001) представлена на фиг. 2. Атомы располагаются в гофрированных сетках, наслаивающихся друг на друга перпендикулярно оси четвертого порядка на уровнях, отвечающих приблизительно $z = 0; 0,25; 0,50; 0,75$. Координация атомов сложна и трудна для наглядного представления. Число соседних атомов и соответствующие межатомные расстояния для всех шести сортов атомов βU приведены в табл. 1.

Характерной чертой структуры βU является образование двухатомных молекул $\text{U}_V - \text{U}_{VI}$ со значительно укороченным межатомным расстоянием $2,531 \text{ \AA}$ и молекул $\text{U}_{III} - \text{U}_{IV}$ с расстоянием $2,732 \text{ \AA}$. Разрез по плоскости (110) ячейки βU дан на фиг. 3, где пунктиром отмечены молекулы $\text{U}_V - \text{U}_{VI}$.

* Значения координат см. в справочнике [11]. О точности значений атомных параметров см. в оригинальной работе Тьюлиса и Стипла [10].

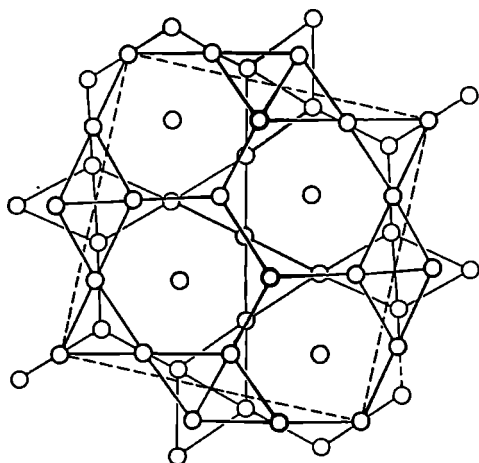
Межатомные расстояния в βU

Атом	Число соседей	Межатомные расстояния, Å	Атом	Число соседей	Межатомные расстояния, Å
U_I	4	3,023	U_V	1	2,531
	2	3,053		1	2,831
	4	3,353		1	2,926
	2	3,447		1	2,951
U_II				1	3,023
	2	2,911		1	3,071
	1	3,053		1	3,182
	1	3,077		1	3,231
	2	3,182		1	3,295
	1	3,196		1	3,439
	2	3,447		1	3,487
	2	3,571		1	3,651
	2	3,651	U_VI	1	2,531
	2	3,907		1	2,831
U_III	1	2,732		1	2,911
	2	2,926		1	2,983
	1	2,957		1	2,995
	2	2,983		1	3,071
	1	3,077		1	3,329
	2	3,231		1	3,411
	1	3,352		1	3,487
	2	3,664		4	3,533
	2	3,907		1	3,664
U_IV	1	2,732			
	2	2,951			
	1	2,957			
	2	3,295			
	2	3,329			
	1	3,352			
	2	3,411			
	1	3,447			
	2	3,571			

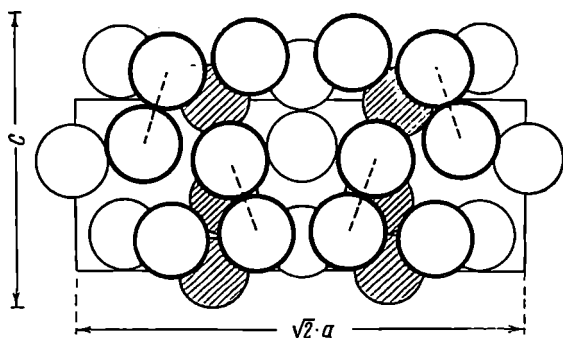
По заключению Тьюлиса и Стипла [10], валентность атомов урана разного структурного сорта в кристалле βU следующая:

U_I	U_II	U_III	U_IV	U_V	U_VI
3	3	5	4	6	6

Валентность урана в αU равна 4, а в γU равна 3. Многие межатомные расстояния, приводимые в табл. 1, отвечают промежуточным состояниям указанных валентностей.



Фиг. 2. Проекция структуры βU на плоскость (001). Ячейка выделена пунктиром.



Фиг. 3. Разрез по плоскости (110) ячейки βU по Тьюлису и Стиплу.

Современное состояние знаний о структуре βU изложено в совместной статье Такера, Сенио, Тьюлиса и Стипла [10а].

3. γU устойчив от 774°C до температуры плавления урана $1132 \pm 1^\circ\text{C}$ [3]. Маклена и Макей [12] в 1930 г. определили, что γU обладает кубической объемноцентрированной структурой типа αFe ; это впоследствии подтвердили также Вильсон и Рандл [13]. Наиболее точное значение постоянной решетки γU при 805°C приводит, по-видимому, Тьюлис [14], согласно которому $a = 3,525 \text{ \AA}$.

Отсюда, каждый атом урана в γU имеет восемь ближайших соседей на расстоянии $3,05 \text{ \AA}$. Таким образом, атомный радиус урана в γU при 805°C равен $1,525 \text{ \AA}$.

НЕПТУНИЙ

1. αNp устойчив при температурах до $278 \pm 5^\circ\text{C}$, по данным Захариасена [15]. Структура ромбическая собственного типа. Значения постоянных решетки приведены в табл. 2 [15].

Таблица 2
Размеры элементарной ячейки αNp

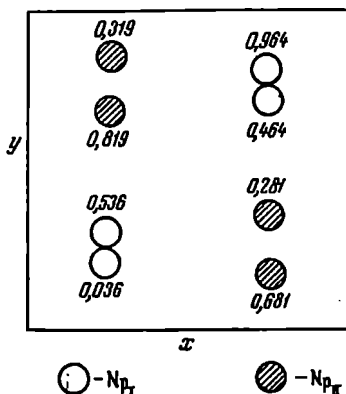
Температура, $^\circ\text{C}$	Постоянные решетки, \AA		
	a	b	c
20	$4,723 \pm 0,001$	$4,887 \pm 0,002$	$6,663 \pm 0,003$
212	$4,746 \pm 0,002$	$4,909 \pm 0,003$	$6,704 \pm 0,004$
275	$4,752 \pm 0,002$	$4,920 \pm 0,003$	$6,722 \pm 0,004$

Экспериментальная плотность при 20°C равна $19,5 \pm 0,5 \text{ г/см}^3$. В элементарной ячейке находится 8 атомов. Пространственная группа $D_{2h}^{16} - \text{Pmca}$. Координаты атомов: 4Np_I в $4(c)_I$: $y_I = 0,208$, $z_I = 0,036$; 4Np_{II} в $4(c)_{II}$: $y_{II} = 0,842$, $z_{II} = 0,319$.

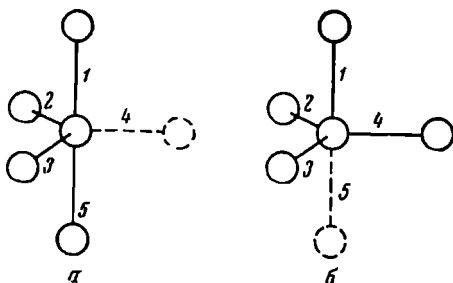
Проекция структуры на плоскость (001) приведена на фиг. 4. Межатомные расстояния и число ближайших соседей следующие:

$$\begin{array}{ll}
 \text{Np}_I - 1\text{Np}_{II} = 2,60 \text{ \AA} & \text{Np}_{II} - 1\text{Np}_I = 2,60 \text{ \AA} \\
 \quad - 1\text{Np}_{II} = 2,63 & \quad - 1\text{Np}_I = 2,63 \\
 \quad - 2\text{Np}_{II} = 2,64 & \quad - 2\text{Np}_I = 2,64 \\
 \quad - 1\text{Np}_{II} = 3,06 & \quad - 1\text{Np}_I = 3,06 \\
 \quad - 2\text{Np}_I = 3,16 & \quad - 2\text{Np}_I = 3,35 \\
 \quad - 2\text{Np}_I = 3,33 & \quad - 2\text{Np}_{II} = 3,44 \\
 \quad - 2\text{Np}_{II} = 3,35 & \quad - 4\text{Np}_{II} = 3,53
 \end{array}$$

Каждый атом Np_I и Np_{II} имеет четыре ближайших соседа другого сорта на несколько различающихся расстояниях 2,60; 2,63 и 2,64 Å, отвечающих, по-видимому, ча-



Фиг. 4. Проекция структуры α Np на плоскость (001). Цифры указывают высоты по Z .



Фиг. 5. Координация вокруг атомов $Np_I(a)$ и $Np_{II}(b)$ в структуре α Np.

стично ковалентному характеру межатомной связи в кристаллах α Np. Можно сказать, что эти четыре ближайших связи направлены прилизительно к четырем из пяти углов тригональной бипирамиды. Однако эти четыре угла неодинаковы для связей атомов у Np_I и у Np_{II} , как это показано, соответственно, на фиг. 5 сплошными линиями, согласно Захарясену [15].

Углы между связями, отмеченными цифрами на фиг. 5, в сравнении с соответствующими данными для αU , имеют следующие значения:

Связи	Np _I	Np _{II}	αU
1—2	84°30'	90°30'	90°
1—3	84°30'	90°30'	90°
1—4	—	79°	—
2—3	127°	127°	127°
3—4	—	116°	—
4—2	—	116°	—
2—5	89°30'	—	90°
3—5	89°30'	—	90°

Отсюда видно, что конфигурация атомов и углы между связями для Np_I в αNp близки к таковым в структуре αU . Атомный радиус нептуния в αNp , по Захариасену [15], равен 1,50 Å для координационного числа 12.

2. βNp устойчив, по данным Захариасена [15], в температурном интервале от 278 до, приблизительно, 550° С. Структура тетрагональная, слоистая, типа InBi [16].

Значения постоянных решетки βNp при различных температурах приведены в табл. 3 по данным Захариасена [15].

Таблица 3
Размеры элементарной ячейки βNp

Температура, °С	Постоянные решетки, Å	
	a	c
282	4,883 ± 0,002	3,389 ± 0,002
300	4,889	3,388
313	4,897	3,388
360	4,910	3,390
425	4,928	3,390
480	4,954	3,387
500	4,966	3,387

Пространственная группа $D_4^2 - P4_2$. В элементарной ячейке содержится четыре атома с координатами: 2Np_I в: 000, $\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$; 2Np_{II} в: $\frac{1}{2} 0u, 0 \frac{1}{2} \bar{u}$; $u = 0,375 \pm 0,015$.

Структура βNp является тетрагонально искаженной упаковкой плотнейшего кубического типа. Если бы ребра a и c были равны, а параметр u был бы равен 0,5, то структура являлась бы кубической гранецентрированной.

Число ближайших соседей и расстояния до них для атомов Np_I и Np_{II} в βNp приводятся ниже (для температуры 313°C):

$$\begin{array}{ll} \text{Np}_I - 4\text{Np}_{II} = 2,76\text{\AA} & \text{Np}_{II} - 4\text{Np}_I = 2,76\text{\AA} \\ \quad - 4\text{Np}_I = 3,24 & \quad - 4\text{Np}_I = 3,24 \\ \quad - 2\text{Np}_I = 3,39 & \quad - 2\text{Np}_{II} = 3,39 \\ \quad - 4\text{Np}_I = 3,46 & \quad - 4\text{Np}_{II} = 3,56 \end{array}$$

Как и в αNp , каждый атом в βNp имеет четырех ближайших соседей на расстоянии $2,76\text{\AA}$, связанных ковалентно. Характер координации для атомов Np_I и Np_{II} различен. Четыре ближайших атома Np_{II} вокруг Np_I лежат в углах деформированного тетраэдра с углами 102 и 125° (при 313°C). Четыре ближайших атома Np_I одно-сторонне примыкают к Np_{II} и лежат в углах квадрата с ребром, равным $3,46\text{\AA}$; расстояние от Np_{II} до основания квадрата по высоте равно $1,27\text{\AA}$, что отвечает углу между связями, равному 78° . Заполненные атомами Np_I тетраэдры из атомов Np_{II} связываются между собой по ребру, образуя бесконечные слои, лежащие друг на друге перпендикулярно оси z .

3. γNp , вероятно, существует при температурах выше $550\text{--}570^\circ\text{C}$ до температуры плавления при 640°C , по данным Захариасена [15]. Он обладает кубической объемноцентрированной структурой типа αFe с постоянной $a = 3,52\text{\AA}$ при 600°C . Экстраполированное на 20°C значение постоянной решетки равно $a = 3,43\text{\AA}$, что отвечает межатомному расстоянию $\text{Np} - 8\text{Np} = 2,97\text{\AA}$ и атомному радиусу γNp , равному $1,48\text{\AA}$ (при 20°C).

ПЛУТОНИЙ

1. αPu устойчив при температурах до 122°C [17]. Кристаллическая структура αPu определена Захариасеном и Эллингером [105, 106]. Сингония—моноклинная. Размеры элементарной ячейки αPu при 21°C : $a = 6,1835 \pm 0,0005\text{\AA}$; $b = 4,8244 \pm 0,0005\text{\AA}$; $c = 10,973 \pm 0,001\text{\AA}$; $\beta = 101,81^\circ \pm 0,02^\circ$. В элементарной ячейке содержится 16 ато-

мов. Пространственная группа $C_{2h}^{2h}-P2_1/m$. Все атомы находятся в восьми двукратных положениях $\pm (x, 1/4, z)$. Приблизительные значения атомных параметров для структурных сортов Pu_I-Pu_{VIII} следующие: для Pu_I $x=0,332, z=0,152$; для Pu_{II} $x=0,767, z=0,169$; для Pu_{III} $x=138, z=0,337$; для Pu_{IV} $x=0,651, z=456$; для Pu_V $x=0,013, z=0,617$; для Pu_{VI} $x=0,459, z=0,642$; для Pu_{VII} $x=0,335, z=0,924$ и для Pu_{VIII} $x=0,885, z=0,897$. Вычисленная плотность равна $19,816 \pm 0,006 \text{ г/см}^3$. Экспериментальная плотность αPu при 25°C равна $19,737 \text{ г/см}^3$. Координационное число равно 14 для большинства атомов плутония с средним межатомным расстоянием $3,20 \text{ \AA}$. Для Pu_I координационное число равно 12, при среднем межатомном расстоянии $3,11 \text{ \AA}$. Для Pu_{VIII} координационное число равно 16, при среднем межатомном расстоянии $3,31 \text{ \AA}$. Каждый атом Pu имеет по четыре коротких связи, длина которых, в среднем, равна $2,64 \text{ \AA}$, за исключением атомов Pu_{VIII} и Pu_I , которые имеют по три и по пять ближайших соседних атомов, соответственно.

2. βPu устойчив от 122 до 203°C [17]. Кристаллическая структура не определена. Плотность при 150°C равна $17,65 \text{ г/см}^3$.

3. γPu устойчив в температурном интервале от 203 до 317°C [17]. Структура ромбическая, собственного типа, по Захариасену и Эллингеру [18].

Значения постоянных решетки при различных температурах приведены в табл. 4 [18]. Рентгенографическая плотность γPu при 210° равна $17,19 \text{ г/см}^3$.

Таблица 4

Размеры элементарной ячейки γPu

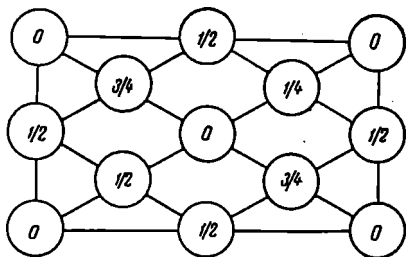
Температура, $^\circ\text{C}$	Постоянные решетки, \AA		
	a	b	c
213 ± 2	3,16052	5,76275	10,1442
233	3,15909	5,76769	10,1615
258	3,15622	5,77371	10,1834
312	3,15397	5,78574	10,2290

Интересно, что коэффициент термического расширения у γ Pu вдоль направления [100] является отрицательным, как это можно видеть из данных табл. 4.

Пространственная группа $D_{2h}^{24} - Fddd$. В элементарной ячейке содержится восемь структурноэквивалентных атомов, занимающих правильную систему точек 8 (а), с координатами: $000, 0\frac{1}{2}\frac{1}{2}, \frac{1}{2}0\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\frac{1}{2}0, \frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}, \frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4}, \frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{3}{4}, \frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}$. Проекция структуры γPu на грань (001) дана на фиг. 6.

Если бы все три ребра элементарной ячейки γPu были равны, то мы имели бы структуру типа алмаза. Однако в действительности значения постоянных решетки весьма сильно различаются и это приводит к новой, не наблюдающейся ни у какого другого элемента, координации атомов в γPu . Каждый атом плутония окружен десятью соседними атомами на приблизительно одинаковых расстояниях: $\text{Pu} - 4\text{Pu} = 3,026 \text{ \AA}$; $\text{Pu} - 2\text{Pu} = 3,159 \text{ \AA}$; $\text{Pu} - 4\text{Pu} = 3,288 \text{ \AA}$.

Все же на ближайших расстояниях 3,026 Å находятся лишь четыре соседних атома, расположенных по верши-



Фиг. 6. Проекция структуры γRu на грань (001) по Захариасену и Эллингеру. Цифры указывают высоты по Z.

нам искаженного тетраэдра, что напоминает тем самым координационные мотивы в α - и β -нептунии. Однако в γ -Pu тетраэдры образуют непрерывную пространственную алмазоподобную вязь. Нормально к оси с лежат псевдогексагональные атомные слои с межатомными расстояниями внутри слоев, равными 3,159 и 3,288 Å, и ближайшим рас-

стоянием между слоями, равным 3,026 Å. Эти псевдогексагональные слои напоминают, с другой стороны, соответствующие координационные мотивы в α - и β -уране.

Атомный радиус r_{Pu} с поправкой на координационное число равен, по Захариасену [18], 1,60 Å.

4. δPu устойчив в температурной области от 317 до 453° С, по данным Джетта [17]. Кристаллическая структура — кубическая гранецентрированная типа Cu. При 320° С постоянная решетки $a = 4,6370 \text{ \AA}$. Каждый атом имеет двенадцать ближайших соседей на расстоянии 3,279 \AA . Атомный радиус δPu равен 1,64 \AA . Рентгенографическая плотность δPu при 320° С равна 15,92 г/см³. Весьма интересно, что при наименьшей плотности из всех модификаций плутония δPu обладает наиболее плотноупакованной кристаллической структурой. Еще более поразительно, что термический коэффициент расширения δPu является отрицательным, т. е. при нагревании в температурном промежутке от 317 до 453° С δPu не расширяется, как это свойственно всем нормальным металлам, а сжимается. Коэффициент линейного расширения $\alpha = -10,0 \times 10^{-6} \text{ град}^{-1}$. Эта аномалия еще больше проявляется у следующей высокотемпературной модификации плутония — $\delta'\text{Pu}$.

5. $\delta'\text{Pu}$ устойчив в узкой температурной области от 453 до 477° С [17]. Кристаллическая структура — тетрагональная гранецентрированная типа γMn , с четырьмя атомами в ячейке. При 465° С постоянные решетки имеют значения: $a = 4,701 \text{ \AA}$; $c = 4,489 \text{ \AA}$; $c/a = 0,955$. Рентгенографическая плотность равна 15,99 г/см³. Линейный коэффициент расширения $\alpha = -120 \times 10^{-6} \text{ град}^{-1}$.

6. ϵPu устойчив от 477° до температуры плавления, равной $639,5 \pm 2^\circ \text{ С}$ [17]. Структура — кубическая объемноцентрированная типа αFe . Постоянная решетки $a = 3,638 \text{ \AA}$ при 500° С. Рентгенографическая плотность равна 16,48 г/см³. Каждый атом имеет восемь ближайших соседей на расстоянии 3,150 \AA . Атомный радиус ϵPu равен 1,58 \AA . Весьма интересным фактом является значительное повышение плотности ϵPu по сравнению с более низкотемпературными и кристаллографически более плотноупакованными модификациями δPu и $\delta'\text{Pu}$.

ДРУГИЕ АКТИНИДНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

Для других актинидных элементов известны кристаллические структуры протактиния и америция.

Протактиний обладает тетрагональной объемноцентрированной структурой с двумя атомами в элементарной

ячейке, имеющей размеры: $a = 3,925 \text{ \AA}$, $c = 3,238 \text{ \AA}$ [112]. Атомный радиус протактиния в металлическом состоянии равен $1,63 \text{ \AA}$.

Америций имеет гексагональную структуру с постоянными решетки: $a = 3,642 \text{ \AA}$, $c = 11,76 \text{ \AA}$ [113]. В ячейке содержится четыре атома америция двух структурных сортов. Пространственная группа D_{6h}^4 — $C6/mmc$, координаты атомов: 2 Am_I в: $000, 00\frac{1}{2}$; 2 Am_{II} в: $\frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{3}{4}, \frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{4}$.

Атомный радиус металлического америция равен $1,82 \text{ \AA}$. Полиморфизм америция не изучен.

Кристаллическая структура заамерициевых элементов в настоящее время еще неизвестна.

IV. КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ПРОСТЕЙШИХ СОЕДИНЕНИЙ УРАНА, ТОРИЯ, ПЛУТОНИЯ И НЕПТУНИЯ

При рассмотрении кристаллических структур простейших соединений урана, тория, плутония и нептуния с другими химическими элементами упор будет сделан на описание новых типов структур и на выяснение в них характера координации атомов и межатомных расстояний.

Под «простейшими» соединениями будем подразумевать соединения или фазы, относящиеся к д в о й н ы м (бинарным) равновесным системам из двух компонентов, описываемым соответствующими диаграммами состояния. Одним из компонентов будет либо торий, либо уран, либо плутоний, либо нептуний, а другим — любой из остальных химических элементов периодической системы Д. И. Менделеева. В качестве основы рассмотрения возьмем развернутую форму периодической системы Менделеева, в которой деление химических элементов на металлы, полуметаллы и неметаллы дано наиболее отчетливо, как это видно из фиг. 7.

Исходя из таблицы на фиг. 7, все химические элементы можно подразделить на следующие группы:

- 1) щелочные и щелочноземельные металлы, входящие в подгруппы Ia и IIa;
- 2) переходные элементы: лантаниды и актиноиды, входящие в подгруппу IIIa;
- 3) переходные элементы: обычные металлы, входящие в подгруппы IVa, Va, VIa, VIIa, VIII и Ib;
- 4) элементы подгрупп б, входящие в подгруппы IIб, IIIб, IVб, Vб, VIб и VIIб, включающие полуметаллы и неметаллы.

Ia										IIa										IIIa										IVa										Va										VIa										VIIa										VIIIa										IXa										Xa										XIa										XIIa										XIIIa										XIVa										XVa										XVIa										XVIIa										XVIIIa										XIXa										XXa										XXIa										XXIIa										XXIIIa										XXIVa										XXVa										XXVIa										XXVIIa										XXVIIIa										XXIXa										XXXa										XXXIa										XXXIIa										XXXIIIa										XXXIVa										XXXVa										XXXVIa										XXXVIIa										XXXVIIIa										XXXIXa										XLa										XLIa										XLIIa										XLIIIa										XLIVa										XLVa										XLVIa										XLVIIa										XLVIIIa										XLIXa										L										LI										LII										LIII										LIV										LV										LVI										LVII										LVIII										LIX										LX										LXI										LXII										LXIII										LXIV										LXV										LXVI										LXVII										LXVIII										LXIX										LXX										LXXI										LXXII										LXXIII										LXXIV										LXXV										LXXVI										LXXVII										LXXVIII										LXXIX										LXXX										LXXXI										LXXXII										LXXXIII										LXXXIV										LXXXV										LXXXVI										LXXXVII										LXXXVIII										LXXXIX										LXXXX										LXXXXI										LXXXXII										LXXXXIII										LXXXXIV										LXXXXV										LXXXXVI										LXXXXVII										LXXXXVIII										LXXXXIX										LXXXXX										LXXXXXI										LXXXXXII										LXXXXXIII										LXXXXXIV										LXXXXXV										LXXXXXVI										LXXXXXVII										LXXXXXVIII										LXXXXXIX										LXXXXXX										LXXXXXXI										LXXXXXXII										LXXXXXXIII										LXXXXXXIV										LXXXXXXV										LXXXXXXVI										LXXXXXXVII										LXXXXXXVIII										LXXXXXXIX										LXXXXXXX										LXXXXXXXI										LXXXXXXXII										LXXXXXXXIII										LXXXXXXXIV										LXXXXXXXV										LXXXXXXXVI										LXXXXXXXVII										LXXXXXXXVIII										LXXXXXXXIX										LXXXXXXXI										LXXXXXXXII										LXXXXXXXIII										LXXXXXXXIV										LXXXXXXXV										LXXXXXXXVI										LXXXXXXXVII										LXXXXXXXVIII										LXXXXXXXIX										LXXXXXXXI										LXXXXXXXII										LXXXXXXXIII										LXXXXXXXIV										LXXXXXXXV										LXXXXXXXVI										LXXXXXXXVII										LXXXXXXXVIII										LXXXXXXXIX										LXXXXXXXI										LXXXXXXXII										LXXXXXXXIII										LXXXXXXXIV										LXXXXXXXV										LXXXXXXXVI										LXXXXXXXVII										LXXXXXXXVIII										LXXXXXXXIX										LXXXXXXXI										LXXXXXXXII										LXXXXXXXIII										LXXXXXXXIV										LXXXXXXXV										LXXXXXXXVI										LXXXXXXXVII										LXXXXXXXVIII										LXXXXXXXIX										LXXXXXXXI										LXXXXXXXII										LXXXXXXXIII										LXXXXXXXIV										LXXXXXXXV										LXXXXXXXVI										LXXXXXXXVII										LXXXXXXXVIII										LXXXXXXXIX										LXXXXXXXI										LXXXXXXXII										LXXXXXXXIII										LXXXXXXXIV										LXXXXXXXV										LXXXXXXXVI										LXXXXXXXVII										LXXXXXXXVIII										LXXXXXXXIX										LXXXXXXXI										LXXXXXXXII										LXXXXXXXIII										LXXXXXXXIV										LXXXXXXXV										LXXXXXXXVI										LXXXXXXXVII										LXXXXXXXVIII										LXXXXXXXIX										LXXXXXXXI										LXXXXXXXII										LXXXXXXXIII										LXXXXXXXIV										LXXXXXXXV										LXXXXXXXVI										LXXXXXXXVII										LXXXXXXXVIII										LXXXXXXXIX										LXXXXXXXI										LXXXXXXXII										LXXXXXXXIII										LXXXXXXXIV										LXXXXXXXV										LXXXXXXXVI										LXXXXXXXVII										LXXXXXXXVIII										LXXXXXXXIX										LXXXXXXXI										LXXXXXXXII										LXXXXXXXIII										LXXXXXXXIV										LXXXXXXXV										LXXXXXXXVI										LXXXXXXXVII										LXXXXXXXVIII										LXXXXXXXIX										LXXXXXXXI										LXXXXXXXII										LXXXXXXXIII										LXXXXXXXIV										LXXXXXXXV										LXXXXXXXVI										LXXXXXXXVII										LXXXXXXXVIII										LXXXXXXXIX										LXXXXXXXI										LXXXXXXXII										LXXXXXXXIII										LXXXXXXXIV										LXXXXXXXV										LXXXXXXXVI										LXXXXXXXVII										LXXXXXXXVIII										LXXXXXXXIX										LXXXXXXXI										LXXXXXXXII										LXXXXXXXIII										LXXXXXXXIV										LXXXXXXXV										LXXXXXXXVI										LXXXXXXXVII										LXXXXXXXVIII										LXXXXXXXIX										LXXXXXXXI										LXXXXXXXII										LXXXXXXXIII										LXXXXXXXIV										LXXXXXXXV										LXXXXXXXVI										LXXXXXXXVII										LXXXXXXXVIII										LXXXXXXXIX										LXXXXXXXI										LXXXXXXXII										LXXXXXXXIII										LXXXXXXXIV										LXXXXXXXV										LXXXXXXXVI										LXXXXXXXVII										LXXXXXXXVIII										LXXXXXXXIX										LXXXXXXXI										LXXXXXXXII										LXXXXXXXIII										LXXXXXXXIV										LXXXXXXXV										LXXXXXXXVI										LXXXXXXXVII										LXXXXXXXVIII										LXXXXXXXIX										LXXXXXXXI										LXXXXXXXII										LXXXXXXXIII										LXXXXXXXIV										LXXXXXXXV										LXXXXXXXVI										LXXXXXXXVII										LXXXXXXXVIII										LXXXXXXXIX										LXXXXXXXI										LXXXXXXXII										LXXXXXXXIII										LXXXXXXXIV										LXXXXXXXV										LXXXXXXXVI										LXXXXXXXVII										LXXXXXXXVIII										LXXXXXXXIX										LXXXXXXXI										LXXXXXXXII										LXXXXXXXIII										LXXXXXXXIV										LXXXXXXXV										LXXXXXXXVI										LXXXXXXXVII										LXXXXXXXVIII										LXXXXXXXIX										LXXXXXXXI										LXXXXXXXII										LXXXXXXXIII										LXXXXXXXIV										LXXXXXXXV										LXXXXXXXVI										LXXXXXXXVII										LXXXXXXXVIII										LXXXXXXXIX										LXXXXXXXI										LXXXXXXXII										LXXXXXXXIII										LXXXXXXXIV										LXXXXXXXV										LXXXXXXXVI										LXXXXXXXVII										LXXXXXXXVIII										LXXXXXXXIX										LXXXXXXXI										LXXXXXXXII										LXXXXXXXIII										LXXXXXXXIV										LXXXXXXXV										LXXXXXXXVI										LXXXXXXXVII										LXXXXXXXVIII										LXXXXXXXIX										LXXXXXXXI										LXXXXXXXII										LXXXXXXXIII										LXXXXXXXIV										LXXXXXXXV										LXXXXXXXVI										LXXXXXXXVII										LXXXXXXXVIII										LXXXXXXXIX										LXXXXXXXI										LXXXXXXXII										LXXXXXXXIII										LXXXXXXXIV										LXXXXXXXV										LXXXXXXXVI										LXXXXXXXVII										LXXXXXXXVIII										LXXXXXXXIX										LXXXXXXXI										LXXXXXXXII										LXXXXXXXIII										LXXXXXXXIV										LXXXXXXXV										LXXXXXXXVI										LXXXXXXXVII										LXXXXXXXVIII										LXXXXXXXIX										LXXXXXXXI										LXXXXXXXII										LXXXXXXXIII										LXXXXXXXIV										LXXXXXXXV										LXXXXXXXVI										LXXXXXXXVII										LXXXXXXXVIII										LXXXXXXXIX										LXXXXXXXI										LXXXXXXXII										LXXXXXXXIII										LXXXXXXXIV										LXXXXXXXV										LXXXXXXXVI										LXXXXXXXVII										LXXXXXXXVIII										LXXXXXXXIX										LXXXXXXXI										LXXXXXXXII										LXXXXXXXIII										LXXXXXXXIV										LXXXXXXXV										LXXXXXXXVI										LXXXXXXXVII										LXXXXXXXVIII										LXXXXXXXIX										LXXXXXXXI										LXXXXXXXII										LXXXXXXXIII										LXXXXXXXIV										LXXXXXXXV										LXXXXXXXVI										LXXXXXXXVII										LXXXXXXXVIII										LXXXXXXXIX										LXXXXXXXI										LXXXXXXXII										LXXXXXXXIII										LXXXXXXXIV										LXXXXXXXV										LXXXXXXXVI										LXXXXXXXVII										LXXXXXXXVIII										LXXXXXXXIX										LXXXXXXXI										LXXXXXXXII										LXXXXXXXIII										LXXXXXXXIV										LXXXXXXXV										LXXXXXXXVI										LXXXXXXXVII										LXXXXXXXVIII										LXXXXXXXIX										LXXXXXXXI										LXXXXXXXII										LXXXXXXXIII										LXXXXXXXIV										LXXXXXXXV										LXXXXXXXVI										LXXXXXXXVII										LXXXXXXXVIII										LXXXXXXXIX										LXXXXXXXI										LXXXXXXXII										LXXXXXXXIII										LXXXXXXXIV										LXXXXXXXV										LXXXXXXXVI										LXXXXXXXVII										LXXXXXXXVIII										LXXXXXXXIX										LXXXXXXXI										LXXXXXXXII										LXXXXXXXIII										LXXXXXXXIV										LXXXXXXXV										LXXXXXXXVI										LXXXXXXXVII										LXXXXXXXVIII										LXXXXXXXIX										LXXXXXXXI										LXXXXXXXII										LXXXXXXXIII										LXXXXXXXIV										LXXXXXXXV										LXXXXXXXVI										LXXXXXXXVII										LXXXXXXXVIII										LXXXXXXXIX										LXXXXXXXI										LXXXXXXXII										LXXXXXXXIII										LXXXXXXXIV										LXXXXXXXV										LXXXXXXXVI										LXXXXXXXVII										LXXXXXXXVIII										LXXXXXXXIX										LXXXXXXXI										LXXXXXXXII										LXXXXXXXIII										LXXXXXXXIV										LXXXXXXXV										LXXXXXXXVI										LXXXXXXXVII										LXXXXXXXVIII										LXXXXXXXIX										LXXXXXXXI										LXXXXXXXII										LXXXXXXXIII										LXXXXXXXIV										LXXXXXXXV										LXXXXXXXVI										LXXXXXXXVII										LXXXXXXXVIII										LXXXXXXXIX										LXXXXXXXI										LXXXXXXXII										LXXXXXXXIII										LXXXXXXXIV										LXXXXXXXV										LXXXXXXXVI										LXXXXXXXVII										LXXXXXXXVIII										LXXXXXXXIX										LXXXXXXXI										LXXXXXXXII										LXXXXXXXIII										LXXXXXXXIV										LXXXXXXXV										LXXXXXXXVI										LXXXXXXXVII										LXXXXXXXVIII										LXXXXXXXIX										LXXXXXXXI										LXXXXXXXII										LXXXXXXXIII										LXXXXXXXIV										LXXXXXXXV										LXXXXXXXVI										LXXXXXXXVII										LXXXXXXXVIII										LXXXXXXXIX										LXXXXXXXI										LXXXXXXXII										LXXXXXXXIII										LXXXXXXXIV										LXXXXXXXV										LXXXXXXXVI										LXXXXXXXVII										LXXXXXXXVIII										LXXXXXXXIX										LXXXXXXXI										LXXXXXXXII										LXXXXXXXIII										LXXXXXXXIV										LXXXXXXXV										LXXXXXXXVI										LXXXXXXXVII										LXXXXXXXVIII										LXXXXXXXIX										LXXXXXXXI										LXXXXXXXII										LXXXXXXXIII										LXXXXXXXIV										LXXXXXXXV										LXXXXXXXVI										LXXXXXXXVII										LXXXXXXXVIII										LXXXXXXXIX										LXXXXXXXI										LXXXXXXXII										LXXXXXXXIII										LXXXXXXXIV										LXXXXXXXV										LXXXXXXXVI										LXXXXXXXVII										LXXXXXXXVIII										LXXXXXXXIX										LXXXXXXXI										LXXXXXXXII										LXXXXXXXIII										LXXXXXXXIV										LXXXXXXXV										LXXXXXXXVI										LXXXXXXXVII										LXXXXXXXVIII										LXXXXXXXIX										LXXXXXXXI										LXXXXXXXII										LXXXXXXXIII										LXXXXXXXIV										LXXXXXXXV										LXXXXXXXVI										LXXXXXXXVII										LXXXXXXXVIII										LXXXXXXXIX										LXXXXXXXI										LXXXXXXXII										LXXXXXXXIII										LXXXXXXXIV										LXXXXXXXV										LXXXXXXXVI										LXXXXXXXVII										LXXXXXXXVIII										LXXXXXXXIX										LXXXXXXXI										LXXXXXXXII										LXXXXXXXIII										LXXXXXXXIV										LXXXXXXXV										LXXXXXXXVI										LXXXXXXXVII										LXXXXXXXVIII										LXXXXXXXIX										LXXXXXXXI										LXXXXXXXII										LXXXXXXXIII										LXXXXXXXIV										LXXXXXXXV										LXXXXXXXVI										LXXXXXXXVII										LXXXXXXXVIII										LXXXXXXXIX										LXXXXXXXI										LXXXXXXXII										LXXXXXXXIII										LXXXXXXXIV										LXXXXXXXV										LXXXXXXXVI										LXXXXXXXVII										LXXXXXXXVIII										LXXXXXXXIX										LXXXXXXXI										LXXXXXXXII										LXXXXXXXIII										LXXXXXXXIV										LXXXXXXXV										LXXXXXXXVI										LXXXXXXXVII										LXXXXXXXVIII										LXXXXXXXIX										LXXXXXXXI										LXXXXXXXII										LXXXXXXXIII										LXXXXXXXIV										LXXXXXXXV										LXXXXXXXVI										LXXXXXXXVII										LXXXXXXXVIII										LXXXXXXXIX										LXXXXXXXI										LXXXXXXXII										LXXXXXXXIII										LXXXXXXXIV										LXXXXXXXV										LXXXXXXXVI										LXXXXXXXVII										LXXXXXXXVIII										LXXXXXXXIX										LXXXXXXXI										LXXXXXXXII										LXXXXXXXIII										LXXXXXXXIV										LXXXXXXXV										LXXXXXXXVI										LXXXXXXXVII										LXXXXXXXVIII										LXXXXXXXIX										LXXXXXXXI										LXXXXXXXII										LXXXXXXXIII										LXXXXXXXIV										LXXXXXXXV										LXXXXXXXVI										LXXXXXXXVII										LXXXXXXXVIII										LXXXXXXXIX										LXXXXXXXI										LXXXXXXXII										LXXXXXXXIII										LXXXXXXXIV										LXXXXXXXV										LXXXXXXXVI										LXXXXXXXVII										LXXXXXXXVIII										LXXXXXXXIX										LXXXXXXXI										LXXXXXXXII										LXXXXXXXIII										LXXXXXXXIV										LXXXXXXXV										LXXXXXXXVI										LXXXXXXXVII										LXXXXXXXVIII										LXXXXXXXIX										LXXXXXXXI										LXXXXXXXII										LXXXXXXXIII										LXXXXXXXIV										LXXXXXXXV										LXXXXXXXVI										LXXXXXXXVII										LXXXXXXXVIII										LXXXXXXXIX										LXXXXXXXI										LXXXXXXXII										LXXXXXXXIII										LXXXXXXXIV										LXXXXXXXV										LXXXXXXXVI										LXXXXXXXVII										LXXXXXXXVIII										LXXXXXXXIX										LXXXXXXXI										LXXXXXXXII										LXXXXXXXIII										LXXXXXXXIV										LXXXXXXXV										LXXXXXXXVI										LXXXXXXXVII										LXXXXXXXVIII										LXXXXXXXIX										LXXXXXXXI										LXXXXXXXII										LXXXXXXXIII										LXXXXXXXIV										LXXXXXXXV										LXXXXXXXVI										LXXXXXXXVII										LXXXXXXXVIII										LXXXXXXXIX										LXXXXXXXI										LXXXXXXXII										LXXXXXXXIII										LXXXXXXXIV										LXXXXXXXV										LXXXXXXXVI										LXXXXXXXVII										LXXXXXXXVIII										LXXXXXXXIX										LXXXXXXXI										LXXXXXXXII										LXXXXXXXIII										LXXXXXXXIV										LXXXXXXXV										LXXXXXXXVI										LXXXXXXXVII										LXXXXXXXVIII										LXXXXXXXIX										LXXXXXXXI										LXXXXXXXII										LXXXXXXXIII										LXXXXXXXIV										LXXXXXXXV										LXXXXXXXVI										LXXXXXXXVII										LXXXXXXXVIII										LXXXXXXXIX										LXXXXXXXI										LXXXXXXXII										LXXXXXXXIII										LXXXXXXXIV										LXXXXXXXV										LXXXXXXXVI										LXXXXXXXVII										LXXXXXXXVIII										LXXXXXXXIX										LXXXXXXXI										LXXXXXXXII										LXXXXXXXIII										LXXXXXXXIV										LXXXXXXXV										LXXXXXXXVI										LXXXXXXXVII										LXXXXXXXVIII										LXXXXXXXIX										LXXXXXXXI										LXXXXXXXII										LXXXXXXXIII										LXXXXXXXIV										LXXXXXXXV										LXXXXXXXVI										LXXXXXXXVII										LXXXXXXXVIII										LXXXXXXXIX										LXXXXXXXI										LXXXXXXXII										LXXXXXXXIII										LXXXXXXXIV										LXXXXXXXV										LXXXXXXXVI										LXXXXXXXVII										LXXXXXXXVIII										LXXXXXXXIX										LXXXXXXXI										LXXXXXXXII										LXXXXXXXIII										LXXXXXXXIV										LXXXXXXXV										LXXXXXXXVI										LXXXXXXXVII										LXXXXXXXVIII										LXXXXXXXIX										LXXXXXXXI										LXXXXXXXII										LXXXXXXXIII										LXXXXXXXIV										LXXXXXXXV										LXXXXXXXVI										LXXXXXXXVII										LXXXXXXXVIII										LXXXXXXXIX										LXXXXXXXI										LXXXXXXXII										LXXXXXXXIII										LXXXXXXXIV										LXXXXXXXV										LXXXXXXXVI										LXXXXXXXVII										LXXXXXXXVIII										LXXXXXXXIX										LXXXXXXXI										LXXXXXXXII										LXXXXXXXIII										LXXXXXXXIV										LXXXXXXXV										LXXXXXXXVI										LXXXXXXXVII										LXXXXXXXVIII										LXXXXXXXIX										LXXXXXXXI										LXXXXXXXII										LXXXXXXXIII										LXXXXXXXIV										LXXXXXXXV										LXXXXXXXVI										LXXXXXXXVII										LXXXXXXXVIII										LXXXXXXXIX										LXXXXXXXI										LXXXXXXXII										LXXXXXXXIII										LXXXXXXXIV										LXXXXXXXV										LXXXXXXXVI										LXXXXXXXVII										LXXXXXXXVIII										LXXXXXXXIX										LXXXXXXXI										LXXXXXXXII										LXXXXXXXIII										LXXXXXXXIV										LXXXXXXXV										LXXXXXXXVI										LXXXXXXXVII										LXXXXXXXVIII										LXXXXXXXIX										LXXXXXXXI										LXXXXXXXII										LXXXXXXXIII										LXXXXXXXIV										LXXXXXXXV										LXXXXXXXVI										LXXXXXXXVII										LXXXXXXXVIII										LXXXXXXXIX										LXXXXXXXI										LXXXXXXXII										LXXXXXXXIII										LXXXXXXXIV										LXXXXXXXV										LXXXXXXXVI										LXXXXXXXVII										LXXXXXXXVIII										LXXXXXXXIX										LXXXXXXXI										LXXXXXXXII										LXXXXXXXIII										LXXXXXXXIV										LXXXXXXXV										LXXXXXXXVI										LXXXXXXXVII										LXXXXXXXVIII										LXXXXXXXIX										LXXXXXXXI										LXXXXXXXII										LXXXXXXXIII										LXXXXXXXIV										LXXXXXXXV										LXXXXXXXVI										LXXXXXXXVII										LXXXXXXXVIII										LXXXXXXXIX										LXXXXXXXI										LXXXXXXXII										LXXXXXXXIII										LXXXXXXXIV										LXXXXXXXV										LXXXXXXXVI										LXXXXXXXVII										LXXXXXXXVIII										LXXXXXXXIX										LXXXXXXXI										LXXXXXXXII										LXXXXXXXIII										LXXXXXXXIV										LXXXXXXXV										LXXXXXXXVI										LXXXXXXXVII										LXXXXXXXVIII										LXXXXXXXIX										LXXXXXXXI										LXXXXXXXII										LXXXXXXXIII										LXXXXXXXIV										LXXXXXXXV										LXXXXXXXVI										LXXXXXXXVII										LXXXXXXXVIII										LXXXXXXXIX										LXXXXXXXI										LXXXXXXXII										LXXXXXXXIII										LXXXXXXXIV										LXXXXXXXV										LXXXXXXXVI										LXXXXXXXVII										LXXXXXXXVIII										LXXXXXXXIX										LXXXXXXXI										LXXXXXXXII										LXXXXXXXIII										LXXXXXXXIV										LXXXXXXXV										LXXXXXXXVI										LXXXXXXXVII										LXXXXXXXVIII										LXXXXXXXIX										LXXXXXXXI										LXXXXXXXII										LXXXXXXXIII										LXXXXXXXIV										LXXXXXXXV										LXXXXXXXVI										LXXXXXXXVII										LXXXXXXXVIII										LXXXXXXXIX										LXXXXXXXI										LXXXXXXXII										LXXXXXXXIII										LXXXXXXXIV										LXXXXXXXV										LXXXXXXXVI										LXXXXXXXVII										LXXXXXXXVIII										LXXXXXXXIX										LXXXXXXXI										LXXXXXXXII										LXXXXXXXIII										LXXXXXXXIV										LXXXXXXXV										LXXXXXXXVI										LXXXXXXXVII										LXXXXXXXVIII										LXXXXXXXIX										LXXXXXXXI										LXXXXXXXII										LXXXXXXXIII										LXXXXXXXIV										LXXXXXXXV										LXXXXXXXVI										LXXXXXXXVII										LXXXXXXXVIII										LXXXXXXXIX										LXXXXXXXI										LXXXXXXXII										LXXXXXXXIII										LXXXXXXXIV										LXXXXXXXV										LXXXXXXXVI										LXXXXXXXVII										LXXXXXXXVIII										LXXXXXXXIX										LXXXXXXXI										LXXXXXXXII										LXXXXXXXIII										LXXXXXXXIV										LXXXXXXXV										LXXXXXXXVI										LXXXXXXXVII										LXXXXXXXVIII										LXXXXXXXIX										LXXXXXXXI										LXXXXXXXII										LXXXXXXXIII										LXXXXXXXIV										LXXXXXXXV										LXXXXXXXVI										LXXXXXXXVII										LXXXXXXXVIII										LXXXXXXXIX										LXXXXXXXI										LXXXXXXXII										LXXXXXXXIII										LXXXXXXXIV										LXXXXXXXV										LXXXXXXXVI									
----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	---------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--

Фиг. 7. Развернутая форма периодической системы элементов Д. И. Менделеева.

Значения атомных радиусов с точностью до второго знака, даны в килоиксах по Полингу [6] для низкотемпературных модификаций элементов и приведены под символом каждого элемента.

Сделаем пояснения к рассматриваемым ниже таблицам опытных данных (5—15, 17—23).

В них дается сводка образующихся соединений с указанием их химических формул и типов кристаллической структуры по подгруппам периодической системы элементов, представленной на фиг. 7.

Сводка составлена на основании литературных данных; в таблицах в специальной графе указан соответствующий литературный источник.

Если соединения не образуются, то соответствующими обозначениями указывается характер взаимодействия компонентов в данной системе. Значок \cup указывает на расслаивание в жидком состоянии. Черта (—) говорит об отсутствии образования соединений и заметных областей твердых растворов. Обозначения: «эвт» и «перит» указывают на простой эвтектический или перитектический характер диаграммы состояния без образования соединений или значительных областей α -твердых растворов. Если образуются значительные области твердых растворов на основе одного из компонентов, то отмечается максимальная концентрация растворенного компонента (в атомных процентах), например, $\gamma\text{U} - 40\text{Mo}$ означает, что γU растворяет в себе до 40 атомн. % Mo при температуре, которая должна быть уточнена читателем по оригинальному литературному источнику, отмеченному цифрой справа от каждой клетки. Если те или иные компоненты данной системы образуют непрерывные ряды твердых растворов, то соответствующие символы модификаций элементов ставятся через тире, например $\gamma\text{U} - \beta\text{Zr}$. Если при понижении температуры из твердых растворов возникают новые фазы, обычно переменного состава, то они обозначены принятыми в оригинальном источнике греческими буквами, с указанием, по возможности, границ однородности. Пустая клетка говорит о том, что система не изучена или изучена весьма недостаточно. В рамки взяты новые структурные типы, найденные для актинидных соединений.

ПОДГРУППЫ Ia, IIa, IIIa

Как видно из табл. 5, 6, 7 и 8, системы сплавов щелочных и щелочноземельных металлов, лантанидов и актинидов с торием, ураном, плутонием и нептунием изучены весьма недостаточно. Однако имеющиеся в таблицах данные являются, по-видимому, характерными для всех рассматриваемых систем этих подгрупп. Они говорят о том, что химическое взаимодействие компонентов таких систем очень ограничено. Это приводит к почти полной их несмешиваемости в жидком и твердом состоянии и к отсутствию образования химических соединений.

Исключение составят, по-видимому, сплавы актинидов друг с другом, где благодаря близости их 5f-электронного строения можно ожидать образования широких областей жидких и твердых растворов, а также химических соединений. Подтверждением этому служит пока единственная изученная система уран — плутоний, где, по имеющимся данным [21], найдены соединения Pu_3U и PuU с большими элементарными ячейками. Pu_3U — тетрагональная: $a = 10,57 \text{ \AA}$; $c = 10,76 \text{ \AA}$; в ячейке 52 атома. PuU — кубическая, примитивная, $a = 10,664 \text{ \AA}$; в ячейке 58 атомов. Расположение атомов не установлено.

Заслуживает внимания тот факт, что торий не смешивается с ураном ни в жидком, ни в твердом состоянии, образуя систему с расслаиванием, что говорит о различии в электронной структуре этих двух металлов. Это служит, по-видимому, косвенным подтверждением отсутствия 5f-электронов у тория в металлическом состоянии, электронную структуру которого можно рассматривать, согласно Сиборгу [57], как $6d^2 7s^2$. Таким образом, в группе актинидов торий стоит несколько особняком и по своим химическим свойствам будет скорее относиться не к «5f-элементам», а являться аналогом «d-элементов» из подгруппы IVa: Hf, Zr и Ti. Дальнейшее рассмотрение кристаллохимического поведения тория с металлами других подгрупп, как мы увидим ниже, подтверждает это заключение.

ПОДГРУППЫ IVa, Va, VIa

Элементы подгрупп IVa, Va и VIa при взаимодействии с торием, ураном и плутонием (системы с нептунием не

Подгрупа Ia

	Li	Лит. ист.	Na	Лит. ист.	K	Лит. ист.	Rb	Лит. ист.	Cs	Лит. ист.	Fg	Лит. ист.
Th			с	[19]								
U			—	[20]								
Pu												
Np												

Подгрупа IIa

	Ca	Лит. ист.	Sr	Лит. ист.	Ba	Лит. ист.	Ra	Лит. ист.
Th								
U	—	[20]						
Pu								
Np								

Подгруппа IIIa и лантаниды

	Sc	Y	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Th			[19]	[19]													
U			[20]	[20]	[20]	[20]											
Pu																	
Np																	

Подгруппа IIIa и актиноиды

	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	E	Fm	Md
Th		α Th β Th		[20]									
U				α U β U γ U									
Pu				Pu_3U PuU [21]		αPu δPu βPu $\delta' Pu$ γPu ϵPu							
Np					αNp βNp γNp								

изучены) обнаруживают некоторые общие кристаллохимические черты, и поэтому мы объединяем их в одну группу. Как можно видеть из табл. 9, 10 и 11, наиболее общей

Т а б л и ц а 9

Подгруппа IVa

	Ti			Zr			Hf		
	Формула соединения	Тип структуры	Лит. ист.	Формула соединения	Тип структуры	Лит. ист.	Формула соединения	Тип структуры	Лит. ист.
Th	эвт.		[19]	$\beta\text{Th}-\beta\text{Zr}$	αFe	[19]	$\beta\text{Th}-\beta\text{Hf}$	αFe	[19]
U	$\gamma\text{U}-\beta\text{Ti}$ U_2Ti	αFe AlB_2 , $\text{BiJn}_2?$	[20] [22] [116]	$\gamma\text{U}-\beta\text{Zr}$	αFe $\text{AlB}_2?$ $\text{BiJn}_2?$	[20] [23] [114] [24] [115] [116]			
Pu				Pu_xZr ($x>3$)		[21]			
Np									

характерной чертой для этой группы систем является полная смешиваемость компонентов в жидком расплавленном состоянии, что отличает эту группу от предыдущей группы, включающей элементы Ia, IIa и IIIa-подгрупп, где, как правило, наблюдалось расслаивание. Это говорит о более высокой активности химического взаимодействия компонентов в рассматриваемых системах вследствие, по-видимому, увеличившейся аналогичности их внешней электронной структуры атомов. Это заключение подтверждается поведением расплавов при их кристаллизации, поскольку наблюдающиеся здесь реакции в твердом состоянии являются характерными для диаграмм состояния элементов, стоящих в одной подгруппе периодической системы и характеризующихся аналогией в строении внешних электронных оболочек атомов.

Подгрупа Va

	У			Nb			Ta	
	Формула соединения	Тип структуры	Лит. ист.	Формула соединения	Тип структуры	Лит. ист.	Формула соединения	Тип структуры
Th	эвт.		[19]	эвт.		[19]		
U	эвт.		[20]	$\gamma\text{U} - \text{Nb}$	αFe	[20]	перит.	[20]
Pu	эвт.		[47]					
Np								

Таблица 11

Подгруша VIa

	Cr			Mo			W	
	Формула соединения	Тип структуры	Лит. ист.	Формула соединения	Тип структуры	Лит. ист.	Формула соединения	Тип структуры
Tb	эвт.	[19]					эвт.	[19]
U	эвт.	[20]		$\gamma U - 40 Mo$ $\delta(U - Mo)$ [28—31% Mo]	αFe AlCr ₂	[20] [109] [23, 25]	перит.	[20]
Pu	эвт.	[47]						
Np								

Действительно, при кристаллизации расплавов в рассматриваемых системах наблюдаются либо реакции эвтектического или перитектического взаимодействия с образованием ограниченных α -твердых растворов и механических смесей из них, либо образование непрерывных рядов твердых растворов высокотемпературных модификаций компонентов; при этом твердые растворы при понижении температуры чаще всего претерпевают эвтектоидные или перитектоидные распады, а иногда образуют области упорядочивающихся фаз, возникающие лишь после длительных низкотемпературных отжигов.

Эвтектические и перитектические диаграммы состояния характерны для систем: торий — титан, торий — ванадий, торий — ниобий, торий — хром, торий — вольфрам [19], уран — ванадий, уран — тантал, уран — хром, уран — молибден, уран — вольфрам [20], плутоний — ванадий, плутоний — хром [47]. В этих системах наблюдается образование более или менее ограниченных твердых растворов, обычно для высокотемпературных модификаций элементов.

Наибольшей склонностью к образованию твердых растворов обладает γU . Так, в системе уран — молибден γU способен растворить в себе Мо в количестве до 40 атомн. % [20, 23]; при этом в области концентрации Мо 28—31 атомн. % в результате длительного низкотемпературного отжига (при 400—500° С) образуется упорядочивающаяся фаза γ' (или δ), устойчивая при комнатной температуре [25]. Фаза γ' (U—Mo) имеет идеализированный состав MoU_2 и обладает тетрагональной объемноцентрированной структурой типа AlCr_2 [109], представляющей собою своеобразную сверхструктуру от типа CsCl с приблизительно утроенным периодом решетки вдоль оси c . Постоянные решетки имеют следующие значения: $a = 3,427 \text{ \AA}$; $c = 9,834 \text{ \AA}$; $c/a = 2,871$ [109].

Непрерывные области твердых растворов найдены в системах: $\beta\text{Th} - \beta\text{Zr}$, $\beta\text{Th} - \beta\text{Hf}$ [19], $\gamma\text{U} - \beta\text{Ti}$, $\gamma\text{U} - \beta\text{Zr}$, $\gamma\text{U} - \text{Nb}$ [20]. В системе уран — цирконий ниже 600° С из высокотемпературной области твердых растворов $\gamma\text{U} - \beta\text{Zr}$ образуется упорядочивающаяся фаза δ , лежащая в пределах от 53 до 85 атомн. % Zr [23]. Согласно Мюллеру [24, 114], фаза δ (U — Zr) обладает кубической структурой с 54 атомами в ячейке и постоян-

ной $a = 10,688 \text{ \AA}$; эта величина втрое превышает размер ребра кубической ячейки материнского твердого раствора $\gamma\text{U} - \beta\text{Zr}$. Расположение атомов в структуре $\delta (\text{U} - \text{Zr})$ не установлено, однако, имеются данные, указывающие, что UZr_2 имеет гексагональную разупорядоченную структуру типа AlB_2 [115] или, возможно, структуру типа BiIn_2 [116], характеризующуюся удвоением постоянной решетки по оси z по сравнению с типом AlB_2 и упорядоченным расположением атомов.

Из области твердых растворов $\gamma\text{U} - \beta\text{Ti}$ в результате длительного отжига при температурах ниже 850°C образуется упорядочивающаяся фаза переменного состава на основе соединения TiU_2 , лежащая при температуре 500°C в границах приблизительно от 32 до 42 атомн. % Ti и устойчивая при комнатной температуре [58]. Согласно Нэптону [22], TiU_2 обладает гексагональной структурой типа AlB_2 с постоянными $a = 4,828 \text{ \AA}$, $c = 2,847 \text{ \AA}$, $c/a = 0,589$ или, возможно, структурой типа BiIn_2 [116].

Анализируя результаты, приведенные в табл. 9, 10, 11, можно заключить, что в рассматриваемых системах наибольшую склонность к химическому взаимодействию с актинидами проявляют элементы подгруппы IVa: титан, цирконий и гафний.

Хотя специальных экспериментальных исследований по выяснению типа строения твердых растворов, по-видимому, не было проведено, можно с уверенностью сказать, что все указанные для данных подгрупп случаи относятся к твердым растворам замещения, поскольку компоненты изоморфны при высоких температурах. На это указывает закономерный ход изменения постоянных решетки с изменением состава твердых растворов.

Таким образом, характерной кристаллохимической чертой этой группы систем является сохранение атомами своей исходной координатной и числа ближайших соседей в пределах ограниченных или неограниченных твердых растворов при высоких температурах с образованием упорядочивающихся фаз — сверхструктур (редко) — или механических смесей компонентов (чаще) при низких температурах. Характер структур — преимущественно гомодесмический [59], т. е. однородный по виду межатомной связи.

С подгруппы марганца (VIIa) начинается образование типичных интерметаллидов с характерной плотноупакованной структурой.

Как видно из табл. 12—15, количество образующихся соединений постепенно увеличивается от подгруппы марганца к подгруппе никеля. Эта закономерность, впервые отмеченная для плутониевых сплавов С. Т. Конобеевским [47], выдерживается, по-видимому, для всех рассматриваемых систем этих подгрупп.

Наиболее хорошо изучены в кристаллохимическом отношении системы актинидных металлов (кроме нептуния) с первыми членами рассматриваемых подгрупп: марганцем, железом, кобальтом и никелем. Системы с благородными металлами почти совсем не изучались, а системы с искусственным элементом — технецием — едва ли когда-нибудь будут изучены.

Из известных* структурных типов в рассматриваемой группе систем представлены:

Тип $MgCu_2$: UMn_2 ($a = 7,1628 \text{ \AA}$); $PuMn_2$ ($a = 7,29 \text{ \AA}$); UFe_2 ($a = 7,058 \text{ \AA}$); $PuFe_2$ ($a = 7,179 \text{ \AA}$); UCo_2 ($a = 6,9924 \text{ \AA}$); $PuCo_2$ ($a = 7,075 \text{ \AA}$); $PuNi_2$ ($a = 7,14 \text{ \AA}$); UOs_2 ($a = 7,498 \text{ \AA}$); UIr_2 ($a = 7,494 \text{ \AA}$).

Тип $MgZn_2$: $ThMn_2$ ($a = 5,48$; $c = 8,95 \text{ \AA}$); UNi_2 ($a = 4,966$; $c = 8,252 \text{ \AA}$); $PuOs_2$ ($a = 5,326$; $c = 8,665 \text{ kX}$).

Тип $PdBe_5$: UNi_5 ($a = 6,783 \text{ \AA}$; $x = \frac{5}{8}$).

Тип $CaZn_5$: $ThFe_5$ ($a = 5,13$; $c = 4,02 \text{ \AA}$); $ThCo_5$ ($a = 5,01$; $c = 3,97 \text{ \AA}$); $ThNi_4$ ($a = 4,97$; $c = 4,01 \text{ \AA}$); $PuNi_5$ ($a = 4,87$; $c = 3,97 \text{ \AA}$).

Тип $AuCu_3$: URu_3 ($a = 3,980 \text{ kX}$).

Тип Ni_3Sn : UPt_3 ($a = 5,752$; $c = 4,889 \text{ kX}$).

Тип Ni_3Ti : UPd_3 ($a = 5,757$; $c = 9,621 \text{ kX}$).

Тип AlB_2 : $ThNi_2$ ($a = 3,96$; $c = 3,83 \text{ \AA}$).

* К известным структурным типам — здесь и далее, мы будем относить все структурные типы, данные о которых опубликованы в справочниках [82] до 1941 г.

Подгруппа VIIa

Mn			Tc			Re		
Формула соединения	Тип структуры	Лит. ист.	Формула соединения	Тип структуры	Лит. ист.	Формула соединения	Тип структуры	Лит. ист.
Th	ThMn ₂	[26] [26] [26] [19]						
	Th ₆ Mn ₂₈							
	ThMn ₁₂							
U	U ₆ Mn UMn ₂	[27] [27]						
Pu	PuMn ₂	[21, 47, 60]						
Np								

Подгруппа VIII Fe

Fe			Ru			Os		
Формула соединения	Тип структуры	Лит. ист.	Формула соединения	Тип структуры	Лит. ист.	Формула соединения	Тип структуры	Лит. ист.
Th	Th ₇ Fe ₃	[28]						
	ThFe ₃	[28]						
	ThFe ₅	[28]						
	Th ₂ Fe ₁₇	[28]						
U	U ₉ Fe	[28]	URu ₃	AuCu ₈	[29]	UOs ₂	MgCu ₂	[29]
	UFe ₂	[27]						
Pu	Pu ₉ Fe	[21] [47]				η (Pu — Os) Θ (Pu — Os) Pu ₅ Os ₃ PuOs ₃	? ? ? MgZn ₂	[47] [47] [47] [47]
	PuFe ₂	[21, 47, 60]						
Np								

Подгруппа VIII_{Co}

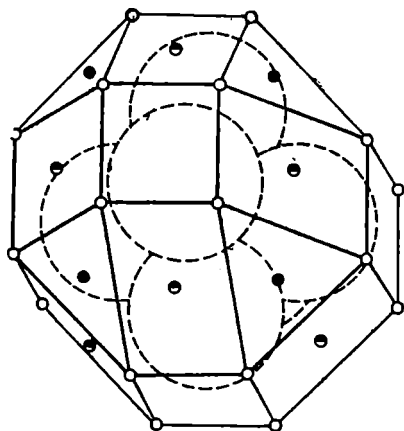
Co			Rh			Ir		
Формула соединения	Тип структуры	Лит. ист.	Формула соединения	Тип структуры	Лит. ист.	Формула соединения	Тип структуры	Лит. ист.
Th	Th ₇ Co ₈ ThCo ThCo ₂ → ³ ThCo ₅ Th ₂ Co ₁₇	[28] [28] [28] [28] [28]						
U	U ₆ Mn MgCu ₂ UCo	[27] [27] [27]				UIr ₂	MgCu ₂	[29]
Pu	Pu ₆ Co Pu ₂ Co PuCo ₂ PuCo ₃ Pu ₂ Co ₁₇	[108] [108] [21, 60] [108] [108]						
Np								

Подгруппа VIIINi

Ni			Pd			Pt		
Формула соединения	Тип структуры	Лит. ист.	Формула соединения	Тип структуры	Лит. ист.	Формула соединения	Тип структуры	Лит. ист.
Th	Th ₇ Ni ₃	[28] [28] [30] [28] [28]						
	ThNi							
	ThNi ₂							
	ThNi ₄ → ₅							
	Th ₂ Ni ₁₇							
U	U ₆ Ni	[27] [27] [31] [34] [27] [27]						
	UNi							
	U ₇ Ni ₉							
	U ₅ Ni ₇							
	UNi ₂							
	UNi ₅							
			UPd ₃	Ni ₃ Ti	[29]	UPt ₃	Ni ₃ Sn	[29]
Pu	PuNi	[47] [21; 47; 60] [21] [21] [21; 47; 60] [21, 60]						
	PuNi ₂							
	PuNi ₃							
	PuNi ₄							
	PuNi ₅							
	Pu ₂ Ni ₁₇							
Np								

Все эти структуры попадают в первые группы кристаллохимической систематики металлических фаз (см. стр. 17), а также [61] характеризуются «сверхплотной» упаковкой атомов по принципу: «общее координационное число ближайших соседей превышает 12».

Переходим к рассмотрению координации атомов в новых* структурных типах, встречающихся среди



соединений марганца, железа, кобальта и никеля с торием, ураном и плутонием, а именно: Th_7Ni_3 ; ThCo ; ThNi ; $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$; $\text{Th}_2\text{Fe}_{17}$; U_6Mn ; UCo ; $\text{Th}_6\text{Mn}_{23}$; ThMn_{12} .

1. Тип $\text{Th}_6\text{Mn}_{23}$ [26].

Структура — кубическая. Единственным представителем является $\text{Th}_6\text{Mn}_{23}$. Постоянная решетки $a = 12,523 \pm \pm 0,001 \text{ \AA}$. В элементарной ячейке содержится четыре формульных группы. Пространственная группа $O_h^5 - \text{Fm}3m$; координаты атомов: 24 (e) Th, $x = 0,203$; 4 (b) Mn_{I} ; 24 (d) Mn_{II} ; 32 (f) Mn_{III} , $x = 0,378$;

Фиг. 8. Координация атомов в $\text{Th}_6\text{Mn}_{23}$ по Флорно, Рандлу и Сноу.

Большие пунктирные кружки — атомы Th; малые белые кружки — атомы Mn_{II} , черные — атомы Mn_{IV} ; черные — атомы Mn_{III} .

32 (f) Mn_{IV} , $x = 0,178$. По характеру расположения атомов структура $\text{Th}_6\text{Mn}_{23}$ относится к координационному классу**.

Атомы тория образуют октаэдры, группирующиеся вокруг четырех гранецентрирующих положений элемен-

* К новым структурным типам — здесь и далее, будем относить структурные типы, данные о которых опубликованы после войны.

** В соответствии с представлениями кристаллохимии [59] мы будем различать (см. также стр. 7) координационный, слоистый, цепочечный, молекулярный (островной) и смешанный классы кристаллических структур.

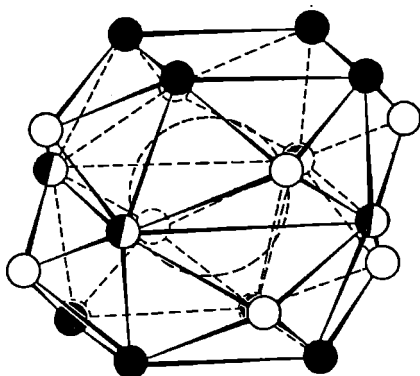
тарной ячейки. Каждый такой октаэдр, окруженный сорока четырьмя атомами марганца, образует сложный полиэдр, показанный на фиг. 8.

Координационные числа и межатомные расстояния (Å):

Th—4Th = 3,59	Mn ^{III} —3Th = 3,08
—4Mn ^{III} = 3,08	—3Mn ^{IV} = 2,69
—4Mn ^{IV} = 3,16	—3Mn ^{II} = 2,73
—4Mn ^{II} = 3,18	—3Mn ^{III} = 3,05
Mn ^I —6Th = 3,71	—1Mn ^I = 2,64
—8Mn ^{III} = 2,64	Mn ^{IV} —3Th = 3,16
Mn ^{II} —4Th = 3,18	—3Mn ^{IV} = 2,55
—4Mn ^{IV} = 2,56	—3Mn ^{II} = 2,56
—4Mn ^{III} = 2,73	—3Mn ^{III} = 2,69

Каждый атом тория имеет общее координационное число ближайших соседей, равное $16 = 4\text{Th} + 12\text{Mn}$. Марганец имеет четыре различных структурных сорта, каждый из которых имеет свою характерную, большей частью сложную координацию, также с высокими координационными числами.

Таким образом, значительное различие в величинах атомных радиусов тория (1,80 Å) и марганца (1,27 Å), а также в основном металлический характер межатомной связи обеспечивает «сверхплотную» упаковку атомов в структуре $\text{Th}_8\text{Mn}_{23}$ по принципу «к. ч. ≥ 12 » без образования каких-либо преимущественно направленных связей



Фиг. 9. Координация атомов в ThMn_{12} по Флорио, Рандлу и Сноу.

Большой пунктирный круг Th; малые кружки: белые Mn^I, черно-белые — Mn^{II}; черные — Mn^{III}.

Th—Th или Th—Mn. Связи Mn—Mn более сложны и отвечают, по-видимому, нескольким валентным состояниям атомов марганца.

2. Тип ThMn_{12} [26]. Структура — тетрагональная объемноцентрированная, с двумя формульными единица-

ми в элементарной ячейке. Постоянные решетки ThMn_{12} : $a = 8,74 \pm 0,001 \text{ \AA}$; $c = 4,95 \pm 0,01 \text{ \AA}$. Пространственная группа $D_{4h}^{17} - J4/mmm$; координаты атомов: $2(a)\text{Th}$; $8(f)\text{Mn}_I$; $8(i)\text{Mn}_{II}$, $x = 0,361$; $8(j)\text{Mn}_{III}$, $x = 0,277$.

Структура ThMn_{12} относится к координационному классу. Атомы тория, находясь в положениях 000 и $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$, не соприкасаются друг с другом. Каждый атом тория окружен двадцатью атомами марганца, как это показано на фиг. 9.

Атомы марганца — трех структурных сортов.

Координационные числа и межатомные расстояния (\AA):

$\text{Th} - 4\text{Mn}_{II} = 3,15$	$\text{Mn}_{II} - 4\text{Mn}_I = 2,70$
$\quad - 8\text{Mn}_{III} = 3,15$	$\quad - 2\text{Mn}_{III} = 2,76$
$\quad - 8\text{Mn}_I = 3,33$	$\quad - 2\text{Mn}_{III} = 2,73$
	$\quad - 4\text{Mn}_{II} = 3,02$
$\text{Mn}_I - 4\text{Mn}_{III} = 2,53$	$\quad - 1\text{Th} = 3,15$
$\quad - 4\text{Mn}_{II} = 2,70$	$\quad - 1\text{Mn}_{II} = 2,42$
$\quad - 2\text{Th} = 3,33$	$\text{Mn}_{III} - 2\text{Th} = 3,15$
$\quad - 2\text{Mn}_I = 2,48$	$\quad - 4\text{Mn}_I = 2,53$
	$\quad - 2\text{Mn}_{II} = 2,76$
	$\quad - 2\text{Mn}_{II} = 2,73$
	$\quad - 2\text{Mn}_{III} = 2,73$

Как и в предыдущем случае, структура ThMn_{12} построена по принципу «к. ч. ≥ 12 ».

3. Тип Th_7Ni_3 [28]. Структура — гексагональная, с двумя формульными группами в ячейке. Значения постоянных решетки для трех изоморфных соединений (\AA):

	Th_7Fe_3	Th_7Co_3	Th_7Ni_3
a	9,85	9,83	9,86
c	6,15	6,17	6,23

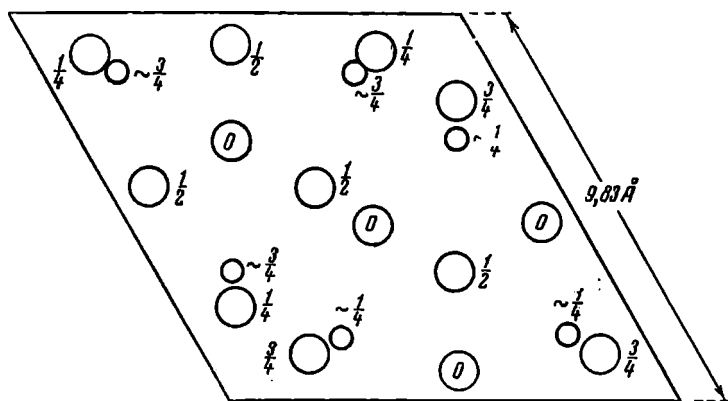
Пространственная группа $C_{6v}^4 - C6mc$. Координаты атомов: 2Th_I в $2(b)$, $z_I = 0,06$; 6Th_{II} в $6(c)$, $x_{II} = 0,126$; $z_{II} = 0,250$; 6Th_{III} в $6(c)$, $x_{III} = 0,544$, $z_{III} = 0,03$; 6Ni в $6(c)$, $x_{IV} = 0,815$, $z_{IV} = 0,31$.

Проекция структуры типа Th_7Ni_3 на базисную плоскость (0001) дана на фиг. 10, где параметры по z округлены.

Структура относится к координационному классу. Координационные числа и межатомные расстояния (в Å) для Th_7Fe_3 приводятся ниже:

$\text{Th}_\text{I} - 2\text{Fe} = 2,89$	$\text{Th}_\text{III} - 3\text{Fe} = 2,96$
$\quad - 2\text{Fe} = 2,90$	$\quad - 3\text{Th}_\text{II} = 3,60$
$\quad - 2\text{Th}_\text{II} = 3,55$	$\quad - 3\text{Th}_\text{II} = 3,70$
$\quad - 2\text{Th}_\text{I} = 3,72$	
$\quad - 4\text{Th}_\text{I} = 3,80$	$\text{Fe} - 2\text{Th}_\text{I} = 2,89$
	$\quad - 1\text{Th}_\text{I} = 2,90$
$\text{Th}_\text{II} - 2\text{Fe} = 2,91$	$\quad - 2\text{Th}_\text{II} = 2,91$
$\quad - 2\text{Th}_\text{II} = 3,43$	$\quad - 1\text{Th}_\text{III} = 2,96$
$\quad - 2\text{Th}_\text{I} = 3,55$	
$\quad - 1\text{Th}_\text{III} = 3,60$	
$\quad - 1\text{Th}_\text{III} = 3,70$	
$\quad - 2\text{Th}_\text{II} = 3,76$	

Структура типа Th_7Ni_3 нуждается в уточнении атомных параметров, на что указывается в статье [28], и в настоящее время может рассматриваться лишь как приближительная.



Фиг. 10. Проекция структуры Th_7Ni_3 на плоскость (0001) по Флорио, Рандлу и Бэнцигеру.

Большие кружки — атомы Th, малые — атомы Ni.

4. Тип ThCo [28]. Структура — ромбическая, с четырьмя формульными группами в ячейке. Единственный представитель — ThCo — имеет значения постоянных решетки: $a = 3,74$ Å; $b = 10,88$ Å; $c = 4,16$ Å.

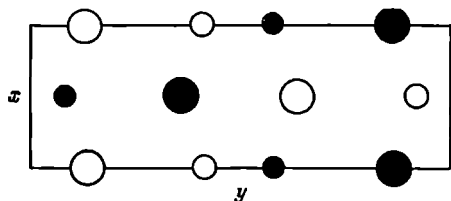
Пространственная группа: D_{2h}^{17} — Смсм; координаты атомов: 4Th в 4(c), $y_{\text{Th}} = 0,136$; 4Co в 4(c), $y_{\text{Co}} = 0,416$.

Проекция структуры ThCo на грань (001) ячейки дана на фиг. 11: большие кружки — атомы тория, малые — атомы кобальта; черный цвет отвечает $z = 0,25$, белый — $z = 0,75$.

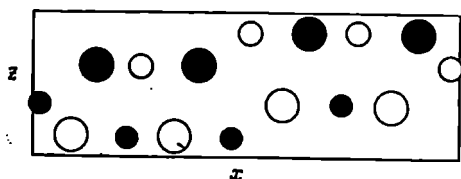
Координационные числа и межатомные расстояния (Å):

Th — 6Th = 3,62	Co — 4Th = 2,86
— 2Th = 3,74	— 3Th = 3,04
— 4Co = 2,86	— 2Co = 2,77
— 3Co = 3,04	

На общем фоне плотноупакованной координационной структуры ThCo (общее «к. ч. ≥ 12 ») выделяются четыре сильные связи Th — Co, значительно более короткие (2,86 Å), чем сумма атомных радиусов тория и кобальта (3,05 Å).



Фиг. 11. Проекция структуры ThCo на плоскость (001) по Флорио, Рандлу и Бэнцигеру. Большие и малые черные кружки — атомы Th и Co с $z = 1/4$; белые кружки — атомы Th, Co с $z = 3/4$.



Фиг. 12. Проекция структуры ThNi на плоскость (010) по Флорио, Рандлу и Бэнцигеру. Большие и малые белые кружки — атомы Th и Ni с $y = 3/4$; большие и малые черные кружки — атомы Th и Ni с $y = 1/4$.

5. Тип ThNi [28]. Структура — ромбическая, с восемью формульными группами в ячейке. Единственный представитель ThNi. Постоянные решетки: $a = 14,51$ Å; $b = 4,31$ Å; $c = 5,73$ Å. Пространственная группа D_{2h}^{18} — Pnma; координаты атомов: 4Th_I в 4(c): $x_1 = 0,094$, $z_1 = 0,140$; 4Th_{II}

в $4(c) : x_2 = 0,344$, $z_2 = 0,140$; $4Ni_I$ в $4(c) : x_3 = 0,268$, $z_3 = 0,630$; $4Ni_{II}$ в $4(c) : x_4 = 0,518$, $z_4 = 0,870$.

Проекция структуры на грань (010) ячейки дана на фиг. 12: большие кружки — атомы тория, малые — атомы никеля; белый цвет отвечает $y = 0,25$, черный — $y = 0,75$. Координационные числа и межатомные расстояния (Å):

$Th_I - 1Th_{II} = 3,54$	$Ni_I - 2Th_{II} = 2,68$
$- 4Th_{II} = 3,70$	$- 2Th = 2,91$
$- 2Th_I = 3,78$	$- 1Th = 3,01$
$- 2Th_{II} = 3,79$	$- 1Th = 3,11$
$- 1Ni = 3,01$	
$- 1Ni = 3,11$	$Ni_{II} - 3Th = 2,91$
$- 2Ni = 2,91$	$- 2Th = 2,98$
$- 2Ni = 2,98$	$- 1Th = 3,01$
$Th_{II} - 1Th_I = 3,54$	$- 1Th = 3,11$
$- 4Th_I = 3,70$	$- 2Ni = 2,69$
$- 1Th_I = 3,79$	
$- 2Ni_I = 2,68$	
$- 3Ni = 2,91$	
$- 1Ni = 3,01$	
$- 1Ni = 3,11$	

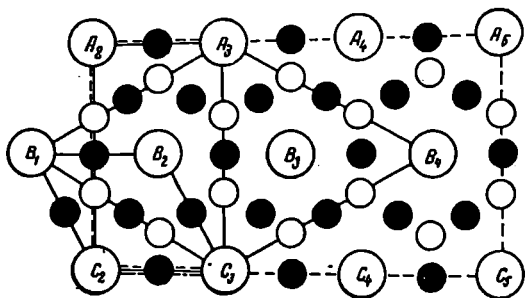
Атомы тория так же, как и атомы никеля, двух структурных сортов. Обращает на себя внимание тот факт, что, как и в случае $ThCo$, на фоне довольно сложной плотноупакованной координационной структуры $ThNi$ с общим к. ч. ≥ 12 выделяются гомеополарные образования, в данном случае — двухатомные группировки $Th_I - Th_{II} = 3,54$ Å, а также сильные разноименные связи $Th_{II} - Ni_I = 2,68$ Å и $Th - Ni = 2,91$ Å.

6. Тип Th_2Ni_{17} [28]. Структура — гексагональная, с двумя формульными группами в ячейке. Значения постоянных решетки для $Th_2Ni_{17} : a = 8,37$ Å; $c = 8,14$ Å; для $Pu_2Ni_{17} : a = 8,30$ Å; $c = 8,00$ Å [60]; для $Pu_2Co_{17} : a = 8,325$ Å; $c = 8,104$ Å [108].

Пространственная группа $D_{6h}^4 - C6/mmc$; координаты атомов: $2Th_I$ в $2(b)$; $2Th_{II}$ в $2(d)$; $6Ni_I$ в $6(g)$; $12Ni_{II}$ в $12(j)$, $x = \frac{1}{3}$, $y = 0$; $12Ni_{III}$ в $12(k)$, $x = \frac{1}{6}$, $z = 0$; $4Ni_{IV}$ в $4(f)$, $z = 0,11$.

По характеру расположения атомов Th_2Ni_{17} можно рассматривать как сверхструктуру на основе структуры типа $CaZn_6$ причем постоянная решетки a увеличивается

в $\sqrt{3}$ раза, а постоянная c — в два раза. Структурой типа CaZn_5 обладает ThNi_5 . На фиг. 13 приведена проекция на плоскость базиса (0001) структур типов CaZn_5 , $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$, $\text{Th}_2\text{Fe}_{17}$ и ThMn_{12} , откуда видно их близкое родство. Обозначения на фиг. 13: малые кружки — атомы никеля, цинка, марганца; большие кружки с буквами в них — атомы тория, кальция; незачерненные малые кружки лежат в плоскости чертежа или через целые периоды c структуры типа CaZn_5 ; зачерненные малые кружки лежат на $1/2$ выше или на $1/2$ ниже плоскости белых кружков;



Фиг. 13. Проекция структур типов CaZn_5 , $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$, $\text{Th}_2\text{Fe}_{17}$ и ThMn_{12} на плоскость (0001) по Флорио, Рандлу и Бэнцигеру $B_1B_2C_3C_2$ — CaZn_5 ; $B_1A_3B_4C_3$ — $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$; $A_2A_3C_3C_2$ — ThMn_{12} ; $A_2A_5C_5C_2$ — $\text{Th}_2\text{Fe}_{17}$.

$B_1B_2C_3C_2$ — ячейка типа CaZn_5 ; $B_1A_3B_4C_3$ — ячейка типа $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$, где $c_{\text{Th}_2\text{Ni}_{17}} \approx 2c_{\text{CaZn}_5}$, причем два атома тория в положениях B_2 и B_3 , закономерно чередуясь, заняты парами атомов Ni_{IV} ; $A_2A_3C_3C_2$ — ячейка типа ThMn_{12} , где часть атомов тория $A(\text{C})$ и B , в определенном чередовании, замещена на пары атомов марганца.

Таким образом, координация атомов в структуре типа $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ сохраняется в общем такой же, как и в CaZn_5 , где «к. ч. ≥ 12 ». Тяжелые атомы не соприкасаются друг с другом и окружены на мало отличающихся расстояниях восемнадцатью атомами никеля Ni_{I} , Ni_{II} и Ni_{III} , а также еще одним или двумя атомами Ni_{IV} . Атомы никеля I, II и III сортов сами по себе образуют гексагональную плотнейшую упаковку, часть мест которой занята атомами тяжелых металлов. Межатомные расстояния не рассчитаны [28, 60].

7. Тип $\text{Th}_2\text{Fe}_{17}$ [28]. Структура типа $\text{Th}_2\text{Fe}_{17}$ является моноклинной разновидностью структуры типа $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$. Размеры ячейки (в Å) для $\text{Th}_2\text{Fe}_{17}$: $a = 9,68$; $b = 8,56$; $c = 6,46$; $\beta = 99^\circ 20'$; для $\text{Th}_2\text{Co}_{17}$: $a = 9,62$, $b = 8,46$; $c = 6,32$; $\beta = 99^\circ 06'$.

Пространственная группа $C_{2h}^3 - C2/m$; координаты атомов: 4Th в $4(i)$, $x = \frac{1}{6}$; $z = \frac{1}{3}$; 8Fe_I в $8(j)$, $x = \frac{1}{6}$, $y_I = 0,360$, $z_I = \frac{1}{3}$; 8Fe_{II} в $8(j)$, $x_{II} = 0,417$, $y_{II} = \frac{1}{4}$; $z_{II} = \frac{1}{3}$; 4Fe_{III} в $4(g)$, $y_{III} = 0,140$; 4Fe_{IV} в $4(e)$; 4Fe_V в $4(i)$, $x_V = \frac{1}{6}$, $z_V = \frac{2}{3}$; 4Fe_{VI} в $4(i)$, $x_{VI} = 0,416$, $z_{VI} = 0,147$; 2Fe_{VII} в $2(d)$.

Большой прямоугольник $A_2A_5C_5C_2$ на фиг. 13 представляет собой проекцию «большой» моноклинной ячейки типа $\text{Th}_2\text{Fe}_{17}$. Она выводится из структуры типа CaZn_5 (ThFe_5) замещением атомов тория на гантельные пары атомов железа в позициях B_2 — первого слоя, B_3 — второго слоя, и A_3 — третьего слоя.

Размеры «большой» ячейки $\text{Th}_2\text{Fe}_{17}$ выбираются таким образом, что: $a' = 3a_{\text{ThFe}_5} = 14,86$ Å; $b' = \sqrt{3}a_{\text{ThFe}_5} = 8,56$ Å; $c' = 3c_{\text{ThFe}_5} = 12,47$ Å; $\beta = 90^\circ$.

Координационные соотношения атомов в $\text{Th}_2\text{Fe}_{17}$ в общем такие же, как и в $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$. Межатомные расстояния не вычислены [28].

8. Тип U_6Mn [27]. Структура — тетрагональная, объемноцентрированная, с четырьмя формульными группами в ячейке. Размеры ячейки для изоструктурных соединений приведены в табл. 16.

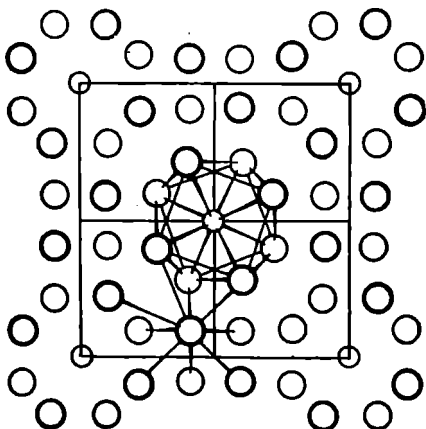
Таблица 16

Размеры ячейки для изоструктурных соединений U_6Mn (Å)

Соединение	a	c	Литературный источник
U_6Mn	$10,29 \pm 0,01$	$5,24 \pm 0,02$	[27]
U_6Fe	$10,31 \pm 0,04$	$5,24 \pm 0,02$	[27]
U_6Co	$10,36 \pm 0,02$	$5,21 \pm 0,02$	[27]
U_6Ni	$10,37 \pm 0,04$	$5,21 \pm 0,02$	[27]
Pu_6Fe	10,403	5,348	[107, 47]
Pu_6Co	10,46	5,33	[107]

Пространственная группа $D_{4h}^{18} - J4/mcm$; координаты атомов: $4Mn$ в 4 (a); $16U_I$ в 16 (k): $x_I = 0,2134$, $y_I = 0,1065$; $8U_{II}$ в 8 (h): $x_{II} = 0,4053$.

Проекция структуры U_6Mn на грань (001) дана на фиг. 14. Большие кружки — атомы урана, малые — атомы переходного металла. Высота по Z оттенена различной толщиной линий.



Фиг. 14. Проекция структуры U_6Mn на плоскость (001) по Бэнцигеру, Рандлу, Сноу и Вильсону.

Координационные числа и ближайшие межатомные расстояния для усредненных значений: $a = 10,34 \text{ \AA}$ и $c = 5,21 \text{ \AA}$.

$U_I - 1U_I = 2,69 \text{ \AA}$	$U_{II} - 1U_{II} = 2,73 \text{ \AA}$
$- 2Mn = 2,78$	$- 2U_I = 2,84$
$- 1U_{II} = 2,84$	$Mn - 2Mn = 2,61 \text{ \AA}$
$- 2U_I = 3,08$	$- 8U_I = 2,78$

Атомные параметры x и y определены неточно из-за трудности учета абсорбционного фактора. Поэтому координация и межатомные расстояния в структуре U_6Mn должны рассматриваться, как приблизительные.

Атомы урана — двух структурных сортов. Они образуют двухатомные «молекулы»: $U_I - U_I = 2,69 \text{ \AA}$ и $U_{II} - U_{II} = 2,73 \text{ \AA}$. Расстояния $U - U$ здесь даже несколько короче, чем ближайшее расстояние ($2,76 \text{ \AA}$) в кристалле

αU [4]. Кроме того, атом U_I имеет еще три сильные одноименные связи и две разноименные, а атом U_{II} — две сильные одноименные связи. Атомы марганца образуют сами по себе линейные цепочки, пронизывающие кристаллы вдоль оси Z . В то же время каждый атом Mn имеет по восьми сильных связей ($2,78 \text{ \AA}$) с атомами U_I , лежащими в углах скрученной под углом 51° квадратной антипризмы.

9. Тип $U\text{Co}$ [27]. Структура — кубическая объемно-центрированная, с восемью формульными группами в ячейке. Постоянная решетки для $U\text{Co}$: $a = 6,3557 \pm 0,0004 \text{ \AA}$.

Пространственная группа $T^5 — I 2_1 3$; координаты атомов: $8U$ в $8(a)$: $x = 0,0347 \pm 0,0015$; $8Co$ в $8(a)$: $x = 0,294 \pm 0,003$.

Координационные числа и межатомные расстояния (\AA):

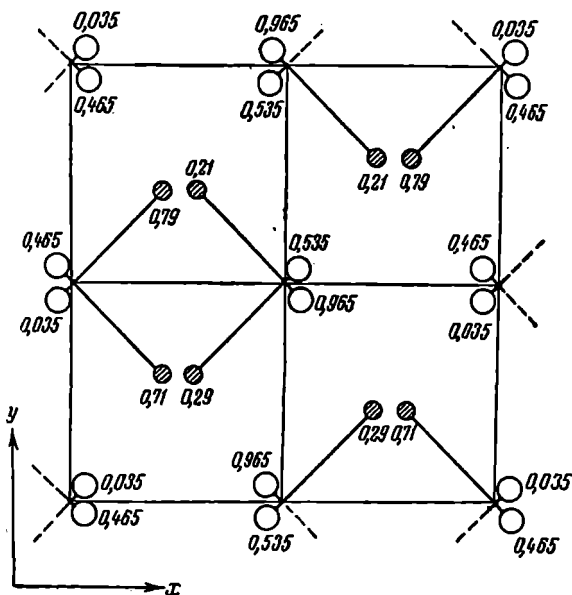
$U — 3U = 2,772$	$Co — 3Co = 2,677$
$— 3U = 3,645$	$— 3Co = 3,779$
$— 1Co = 2,654$	$— 1U = 2,649$
$— 3Co = 2,809$	$— 3U = 2,809$
$— 1Co = 2,855$	$— 1U = 2,855$
$— 3Co = 2,875$	$— 3U = 2,875$

Проекция структуры $U\text{Co}$ на плоскость куба дана на фиг. 15. Большие кружки — атомы урана, малые — атомы кобальта. Высота атомов по z отмечена цифрами в долях ребра ячейки.

По характеру координации структура типа $U\text{Co}$ представляет собой деформированную структуру типа CsCl . В ней имеются хорошо выраженные двухатомные «молекулы» $U — Co = 2,65 \text{ \AA}$, отвечающие как раз сумме минимального атомного радиуса αU ($1,39 \text{ \AA}$) и атомного радиуса кобальта ($1,26 \text{ \AA}$). На фиг. 15 эти «молекулы» $U\text{Co}$ выделены гантелями. Кроме того, каждый атом урана образует три сильные одноименные связи $U — U = 2,77 \text{ \AA}$, отвечающие минимальному межатомному расстоянию в αU ($2,78 \text{ \AA}$), и три сильные разноименные связи $U — Co = 2,81 \text{ \AA}$.

Таким образом, проведенное выше рассмотрение показывает, что характерной кристаллохимической чертой соединений актинидных металлов с металлами подгрупп VIIa и VIII является образование весьма плотноупакованных координационных структур, построенных в большинстве случаев по принципу «общее к. ч. ≥ 12 ». Однако, в отличие от гомодесмичных структур предыдущей груп-

пы систем, включающих металлы подгрупп IVa, Va и VIa, образующиеся здесь структуры являются зачастую гетеродесмичными [59], так как на общем фоне плотнейшей упаковки атомов выделяются те или иные значительно более сильные одноименные или разноименные связи атомов, образующих либо каркасы (типы $MgCu_2$; $MgZn_2$), либо слои (типы AlB_2 ; Th_2Ni_{17}), либо цепочки (тип U_6Mn), либо двухатомные «молекулы» (типы UCo ; U_6Mn ; $ThNi$).



Фиг. 15. Проекция структуры UCo на плоскость куба.

Большие кружки — U; малые — Co. Цифры — высота по Z

Анализ соответствующих диаграмм состояния [19, 20, 23, 47, 62] показывает, что все образующиеся в рассматриваемых системах соединения являются термически устойчивыми и кристаллизуются либо непосредственно из расплава, либо в результате перитектической реакции. Состав соединений в большинстве случаев — постоянный, однако, следует отметить плохую изученность систем в плане определения границ однородности фаз переменного состава, образуемых соединениями в твердом состоянии.

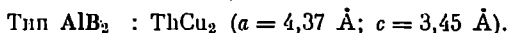
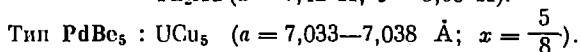
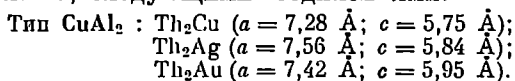
Подгруппа I6

	Cu			Ag			Au		
	Формула соединения	Тип структуры	Лит. ист.	Формула соединения	Тип структуры	Лит. ист.	Формула соединения	Тип структуры	Лит. ист.
Th	Th ₂ Cu ThCu ₂	CuAl ₂ AlB ₂	[30] [30]	Th ₂ Ag Th ₃ Ag ₅ ThAg ₃	CuAl ₂ ? ?	[30] [19] [19]	Th ₂ Au Th ₃ Au ₅ ThAu ₃	CuAl ₂ ? ?	[30] [19] [19]
U	UCu ₅	PdBe ₆	[27]	⊂		[20]	U ₂ Au ₈ UAu ₃	? ?	[32] [32]
Pu	PuCu PuCu ₉ PuCu ₇	? ? ?	[108] [108] [108]	PuAg ₃	?	[60]			
Np									

ПОДГРУППА 16

Из табл. 17 видно, что системы металлов подгруппы меди с актинидными элементами изучены недостаточно полно. Кристаллические структуры ряда соединений еще не определены.

Известные структурные типы представлены, по данным табл. 17, следующими соединениями.



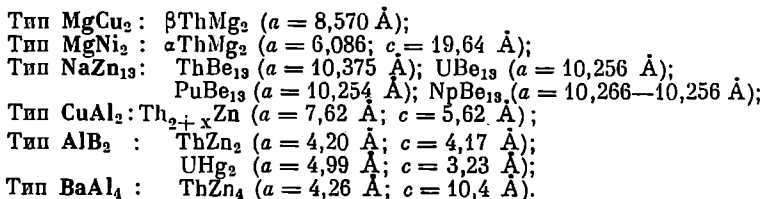
Новых структурных типов не найдено. Примечательным фактом является отсутствие растворимости в жидком и твердом состояниях в системе уран — серебро, аналогично системам вольфрам — серебро и хром — серебро.

Из кристаллохимических соображений следовало бы ожидать образования соединений $\text{Th}_2\text{Cu}_{17}$ и U_2Cu_{17} , однако диаграммы состояний торий — медь и уран — медь [62] разработаны недостаточно подробно для областей, богатых медью.

ПОДГРУППА 16

В табл. 18 приведены данные о составе и структуре соединений, образующихся в системах металлов подгруппы IIb с актинидными элементами.

Известные структурные типы представлены следующими соединениями:



Структуры ThHg_3 , UHg_3 и PuHg_3 , по-видимому, изоморфны [19, 21, 37], но расположение атомов, основанное на мотиве гексагональной плотнейшей упаковки, окончательно не установлено. Также не определена кристаллическая структура соединений магния с плутонием. Сплавы уран — магний дают систему с расслаиванием [20].

Подгруппа IIб

	Be			Mg			Zn			Cd			Hg		
	Формула соединен.	Тип стpyк- туры	Лит. ист.	Формула соединен.	Тип стpyк- туры	Лит. ист.	Формула соединен.	Тип стpyк- туры	Лит. ист.	Формула соединен.	Тип стpyк- туры	Лит. ист.	Формула соединен.	Тип стpyк- туры	Лит. ист.
Th	ThBe ₁₃	NaZn ₁₃	[19] [33]	Th _x Mg _y αThMg ₂ βThMg ₂	MgNi ₂ MgCu ₂	[19] [74] [19] [74]	Th _{2+x} Zn ThZn _x Th _x Zn _y ThZn ₂ ThZn ₄ Th ₂ Zn ₁₇	CuAl ₂ ? ? AlB ₂ BaAl ₄ Th ₂ Zn ₁₇	[35] [35] [35] [35] [35] [36]				ThHg ₃ UHg ₃		[19]
U	UBe ₁₃	NaZn ₁₃	[33]	⌋		[20]	U ₂ Zn ₁₇	[U ₂ Zn ₁₇]	[36]				UHg ₂ UHg ₃ UHg ₄	AlB ₂ Mg(?) (?)	[37] [37] [37]
Pu	PuBe ₁₃	NaZn ₁₃	[21] [47] [60]	Pu ₂ Mg PuMg ₂		[21] [21]							PuHg ₃ PuHg ₄	UHg ₃ UHg ₄	[21] [21]
Np	NpBe ₁₃	NaZn ₁₃	[34]												

Рассмотрим новые структурные типы $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ и U_2Zn_{17} .

1. Тип $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ [36]. Структура — ромбоэдрическая, с тремя формульными группами в элементарной ячейке. Размеры ячейки $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ в гексагональных осях: $a=9,03 \text{ \AA}$; $c=13,20 \text{ \AA}$; $c/a=1,46$.

Пространственная группа $D_{3d}^5 - R\bar{3}m$; координаты атомов: 6Th в $6(c)_I$, $z = \frac{1}{3}$; 9Zn_I в $9(d)$; 18Zn_{II} в $18(f)$, $x = \frac{1}{3}$; 18Zn_{III} в $18(h)$, $x = \frac{1}{2}$, $z = \frac{1}{6}$; 6Zn_{IV} в $6(c)_{II}$, $z = 0,097$.

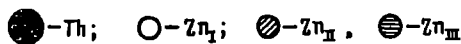
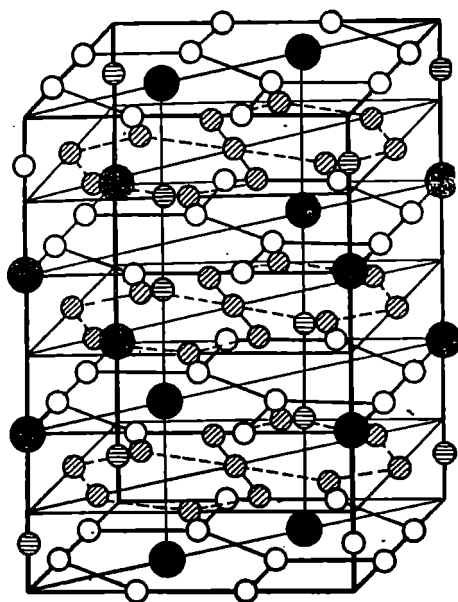
Расположение атомов в $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$, как и в случае рассмотренных выше соединений $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$, $\text{Th}_2\text{Fe}_{17}$ и ThMn_{12} , основано на структурном мотиве типа CaZn_5 и может быть описано по фиг. 13. Если $B_1B_2C_3C_2$ есть ячейка типа CaZn_5 , то $B_1A_3B_1C_3$ будет ячейка $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ с утроенным периодом по оси Z по сравнению с соответствующим периодом для структуры типа CaZn_5 , причем три атома тория в положениях B_2 и B_3 , закономерно чередуясь, заняты парами атомов Zn_{IV} в шестикратных комплексах $6(c)_{II}$.

Высказано предположение [36], что замещение указанных комплексов атомами цинка носит переменный характер; это обеспечивает возможность образования фазы переменного состава $\text{Th}_2\text{Zn}_{15-17}$, в которую попадает, следовательно, и соединение ThZn_8 . Если комплексы $6(c)_{II}$ не заняты атомами цинка, то кристаллы будут иметь состав $\text{Th}_2\text{Zn}_{15}$; если они заняты атомами цинка лишь наполовину, то состав будет $\text{Th}_2\text{Zn}_{16} = \text{ThZn}_8$.

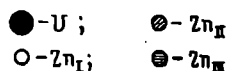
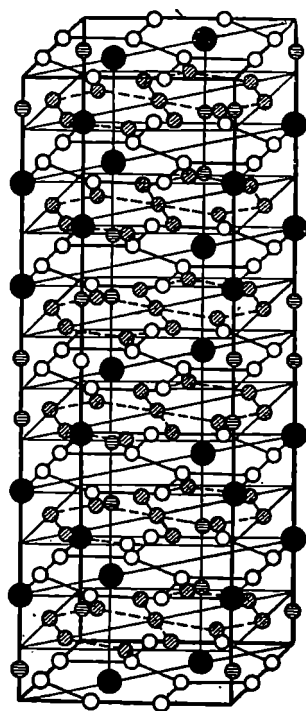
Таким образом, координация атомов в $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ весьма близка к таковой в $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ (см. выше). Координационные числа и межатомные расстояния (Å) для $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$:

Th — 6Zn _{II}	= 3,01	Zn _I — 2Th	= 3,41
— 12Zn _{I,III}	= 3,41	— 4Zn _{II}	= 2,66
— 1Zn _{IV}	= 3,12	— 4Zn _{III}	= 2,61
		— 2Zn _{IV}	= 2,77
Zn _{II} — 2Th	= 3,01	Zn _{III} — 3Th	= 3,41
— 3Zn _{II}	= 3,01	— 4Zn _{II}	= 2,66
— 6Zn _{III}	= 2,66	— 4Zn _{III}	= 2,61
— 2Zn _{IV}	= 3,27	— 1Zn _{IV}	= 2,77
		Zn _{IV} — 1Th	= 3,12
		— 6Zn _{II}	= 3,27
		— 6Zn _{III}	= 2,77
		— 1Zn _{IV}	= 2,56

Элементарная ячейка $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ представлена на фиг. 16.
 2. Тип U_2Zn_{17} [36]. Структура — гексагональная, с шестью формульными единицами в ячейке. Размеры



Фиг. 16. Элементарная ячейка $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$, по Макарову и Виноградову.



Фиг. 17. Элементарная ячейка U_2Zn_{17} , по Макарову и Виноградову.

ячейки U_2Zn_{17} : $a = 8,99 \text{ \AA}$; $c = 26,35 \text{ \AA}$; $c/a = 2,93$. Как можно видеть,

$$a_{\text{U}_2\text{Zn}_{17}} \cong a_{\text{Th}_2\text{Zn}_{17}}; \quad c_{\text{U}_2\text{Zn}_{17}} \cong 2c_{\text{Th}_2\text{Zn}_{17}}$$

По характеру расположения атомов структуры U_2Zn_{17} и $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ почти одинаковы. Разница состоит в том, что благодаря наличию горизонтальной плоскости симметрии размеры ячейки U_2Zn_{17} вдоль оси Z увеличены вдвое

по сравнению с $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$. Это приводит к нецентросимметричной пространственной группе $D_{3h}^1 - \bar{C}6m2$ и следующим координатам атомов:

1U в 1 (c)	
1U в 1 (d)	
1U в 1 (e)	
1U в 1 (f)	
2U в 2 (g),	$z = 1/6$
2U в 2 (g),	$z = 1/3$
2U в 2 (h),	$z = 1/3$
2U в 2 (i),	$z = 1/6$
6Zn в 6 (l),	$x = 1/3, y = 0$
6Zn в 6 (m),	$x = 1/3, y = 0$
12Zn в 12 (o),	$x = 1/3, y = 0, z = 1/6$
12Zn в 12 (o),	$x = 1/3, y = 0, z = 1/3$
6Zn в 6 (n),	$x = 1/2, z = 1/12$
6Zn в 6 (n),	$x = 1/2, z = 1/4$
6Zn в 6 (n),	$x = 1/2, z = 5/12$
6Zn в 6 (n),	$x = 1/6, z = 1/12$
6Zn в 6 (n),	$x = 1/6, z = 1/4$
6Zn в 6 (n),	$x = 1/6, z = 5/12$
6Zn в 6 (n),	$x = 5/6, z = 1/12$
6Zn в 6 (n),	$x = 5/6, z = 1/4$
6Zn в 6 (n),	$x = 5/6, z = 5/12$
2Zn в 2 (g),	$z = 0,049$
2Zn в 2 (g),	$z = 0,451$
2Zn в 2 (h),	$z = 0,118$
2Zn в 2 (h),	$z = 0,784$
2Zn в 2 (i),	$z = 0,284$
2Zn в 2 (i),	$z = 0,618$

Как и в предыдущем случае, имеется вероятность образования фазы переменного состава — $\text{U}_2\text{Zn}_{15-17}$.

Координация и межатомные расстояния в U_2Zn_{17} практически одинаковы с $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$, и поэтому мы их здесь не приводим; они даны в оригинальном исследовании [36].

Элементарная ячейка U_2Zn_{17} представлена на фиг. 17, откуда ясно виден ее «двухэтажный» характер по сравнению с ячейкой $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ на фиг. 16.

ПОДГРУППА IIIб

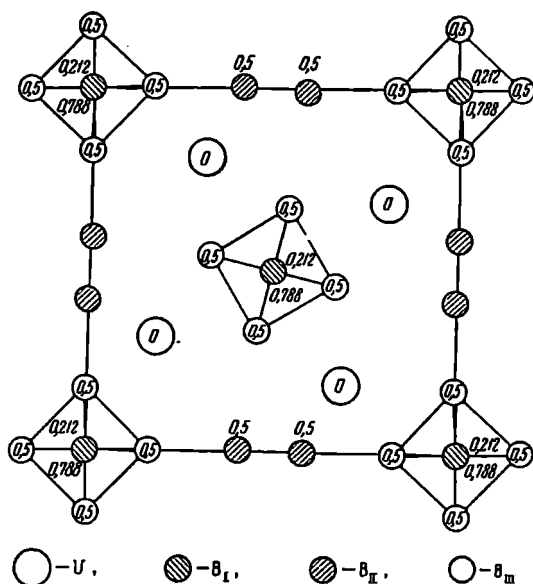
Состав химических соединений, найденных в системах элементов подгруппы IIIб с актинидными металлами, а также типы их кристаллической структуры, приведены в табл. 19.

Известные структурные типы представлены следующими соединениями:

Подгруппа IIIб

	В			Al			Ga			In			Tl		
	Формула соединения	Тип структуры	Лит. ист.	Формула соединения	Тип структуры	Лит. ист.	Формула соединения	Тип структуры	Лит. ист.	Формула соединения	Тип структуры	Лит. ист.	Формула соединения	Тип структуры	Лит. ист.
Th	ThB ₄	UB ₄ CaB ₆	[38]	ThAl ₃	Ni ₃ Sn AlB ₂ ? <u>[ThAl]</u> <u>U₃Si₂</u> CuAl ₂ ? [41]	[41]									
	ThB ₆		[39]	ThAl ₂		[41]									
			[1]	Th ₄ Al ₇		[41]									
				ThAl		[41]									
				Th ₃ Al ₂		[41]									
U				Th ₂ Al		[41]									
				ThAl ₄		[41]									
	UB ₂	AlB ₂	[40]	UAl ₂	MgCu ₂	[42]	UGa	<u>[UGa]</u>	[46]						
Pu	UB ₄	<u>[UB₄]</u>	[38]	UAl ₃	AuCu ₃	[42]	UGa ₂	AlB ₂	[46]						
	UB ₁₂	<u>[UB₁₂]</u>	[63]	UAl ₄	<u>[UAl₄]</u>	[43]	UGa ₃	AuCu ₃	[43]	UIn ₃	AuCu ₃	[43]			
						[44]				Pu ₃ In	AuCu ₃	[21]			
Np				Pu ₃ Al	SrPb ₃	[21]									
				PuAl ₂	MgCu ₂	[21, 60]									
				PuAl ₃	<u>[PuAl₃]</u>	[117]									
				PuAl ₄	UAl ₄	[21, 60]									
Np				NpAl ₂	MgCu ₂	[45]									
				NpAl ₃	Cu ₃ Au	[45]									
				NpAl ₄	UAl ₄	[45]									

Тип AuCu_3 : UAl_3 ($a = 4,278 \text{ kX}$); UGa_3 ($a = 4,2475 \text{ \AA}$);
 UIn_3 ($a = 4,6013 \text{ \AA}$); Pu_3In ($a = 4,703 \text{ \AA}$);
 NpAl_3 ($a = 4,262 \text{ \AA}$).
 Тип Ni_3Sn : ThAl_3 ($a = 6,500 \text{ \AA}$; $c = 4,626 \text{ \AA}$; $x = 0,854$).
 Тип SrPb_3 : Pu_3Al ($a = 4,499 \text{ \AA}$; $c = 4,538 \text{ \AA}$).
 Тип MgCu_2 : UAl_2 ($a = 7,795 \text{ kX}$); PuAl_{2+x} ($a = 7,838 - 7,848 \text{ \AA}$).
 Тип CuAl_2 : Th_2Al ($a = 7,62 \text{ \AA}$; $c = 5,86 \text{ \AA}$).
 Тип AlB_2 : ThAl_2 ($a = 4,393 \text{ \AA}$; $c = 4,164 \text{ \AA}$).
 UGa_2 ($a = 4,21 \text{ \AA}$; $c = 4,01 \text{ \AA}$); UB_2 .
 Тип CaB_6 : ThB_6 ($a = 4,16 \text{ \AA}$).



Фиг. 18. Проекция структуры UB_4 на плоскость (001). Цифры указывают третью координату. Выделены октаэдры бора.

Рассмотрим новые структурные типы: UB_4 , UB_{12} , ThAl , UGa , UAl_4 , PuAl_3 . Структурный тип U_3Si_2 , к которому относится Th_3Al_2 , будет описан ниже, при рассмотрении силицидов в подгруппе IVб.

1. Тип UB_4 [38]. Структура — тетрагональная, с четырьмя формульными группами в ячейке. Значения

постоянных решетки для ThB_4 : $a = 7,256 \text{ \AA}$; $c = 4,113 \text{ \AA}$; для UB_4 : $a = 7,075 \text{ \AA}$; $c = 3,979 \text{ \AA}$.

Пространственная группа $D_{4h}^5 - P4/\text{mbm}$; координаты атомов: 4Th в 4 (g), $u = \frac{5}{16}$; 4B^{I} в 4 (e), $v = 0,212$; 4B_{II} в 4 (h), $w = 0,087$; 8B_{III} в 8 (j), $x = 0,170$, $y = 0,042$.

Проекция структуры UB_4 на плоскость (001) дана на фиг. 18.

Структура UB_4 представляет собой комбинацию структурных типов AlB_2 и CaB_6 . Атомы урана образуют плоские слои, в которых свойственная типу AlB_2 плотнейшая упаковка нарушена, в результате чего каждый атом имеет пять ближайших одноименных соседей в данном слое вместо шести. Между этими слоями имеются, во-первых, октаэдрические пустоты, как и в структуре UB_2 (тип AlB_2); во-вторых, пустоты, лежащие в центрах тетрагональных призм с восемью ближайшими соседними атомами урана приблизительно такого же объема, как и соответствующие пустоты в кубической структуре ThB_6 типа CaB_6 . В элементарной ячейке имеются две такие пустоты и они заняты октаэдрами из атомов B^{I} и B_{III} точно таким же образом, как в структуре типа CaB_6 . Кроме того, имеются треугольные пустоты в самих слоях атомов урана, где помещаются атомы B_{II} .

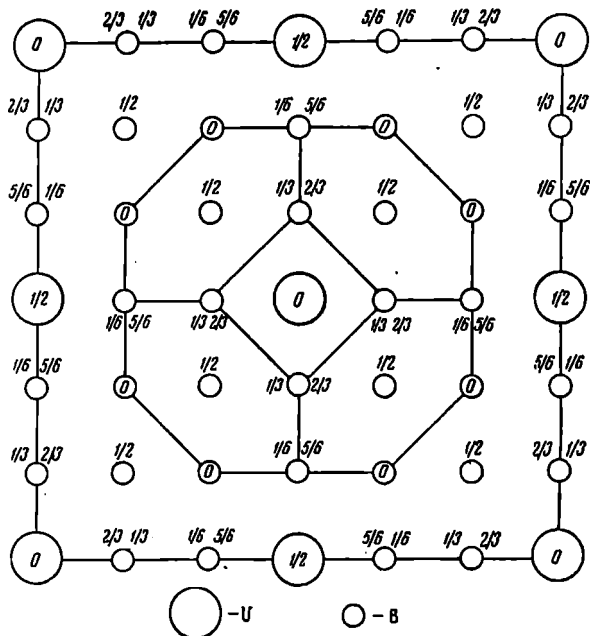
Атомы бора в соседних пустотах сконтактированы и образуют непрерывную трехмерную вязь.

Число ближайших соседей и межатомные расстояния (\AA) для UB_4 :

$\text{B}^{\text{I}} - 1\text{B}^{\text{I}} = 1,69$	$\text{U} - 4\text{B}^{\text{I}} = 2,71$
$- 4\text{B}_{\text{III}} = 1,69$	$- 4\text{B}_{\text{II}} = 2,87$
$\text{B}_{\text{II}} - 1\text{B}_{\text{II}} = 1,74$	$- 2\text{B}_{\text{II}} = 3,01$
$- 2\text{B}_{\text{III}} = 1,75$	$- 8\text{B}_{\text{III}} = 2,76$
$\text{B}_{\text{III}} - 2\text{B}^{\text{I}} = 1,69$	$- 4\text{U} = 3,65$
$- 1\text{B}_{\text{II}} = 1,75$	$- 1\text{U} = 3,75$
$- 2\text{B}_{\text{III}} = 1,75$	$- 2\text{U} = 3,98$

Таким образом, каждый атом урана в UB_4 имеет пять сильных одноименных связей $\text{U} - \text{U} \approx 3,7 \text{ \AA}$. Все межатомные расстояния $\text{U} - \text{B}$ значительно больше суммы максимальных радиусов урана и бора ($1,52 + 0,91 = 2,43 \text{ \AA}$), что указывает на слабость этой связи. С другой

стороны, все связи В — В меньше удвоенного радиуса бора (1,82 Å), что указывает на гомеоплярный характер этих связей. Каждый атом В_I имеет пять сильных одноименных связей В — В = 1,69 Å, атом В_{II} — три; атом В_{III} имеет пять соседних атомов бора на несколько различающихся расстояниях.



Фиг. 19. Проекция структуры UB_{12} на грань куба элементарной ячейки. Цифры — третья координата. Выделен кубооктаэдр из атомов В вокруг атома U.

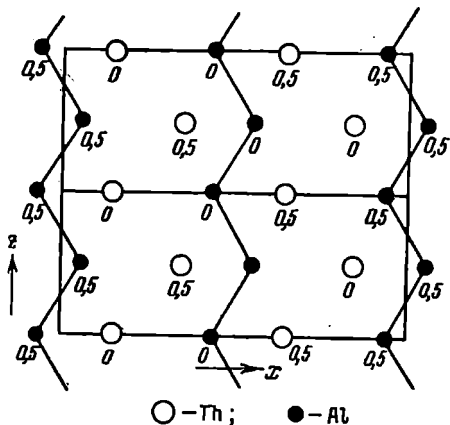
Следовательно, одноименные межатомные связи U — U и В — В оказываются доминирующими в кристаллах UB_4 также, как это имеет место в фазах Лавеса ($MgCu_2$, $MgZn_2$ и $MgNi_2$). Это указывает на гетеродесмичность кристаллов UB_4 .

2. Тип UB_{12} [63]. Структура — кубическая гранецентрированная, с четырьмя формульными группами в ячейке. Постоянная решетки $a = 7,473$ Å.

Пространственная группа $O_h^5 - Fm\bar{3}m$; координаты атомов: 4U в 4(a); 48B в 48(i), $x = \frac{1}{6}$.

Проекция структуры UB_{12} на грань куба элементарной ячейки дана на фиг. 19.

Атомы бора образуют трехмерный каркас, в пустотах которого по закону гранецентрированного куба распределены на больших расстояниях друг от друга ($U-U=5,28 \text{ \AA}$) атомы урана. Атомы урана лежат в центре федоровских кубооктаэдров из атомов бора. Следовательно, каждый атом урана окружен 24 атомами бора на расстоянии $2,79 \text{ \AA}$, т. е. больше, чем сумма максимального атомного радиуса урана ($1,52 \text{ \AA}$) и радиуса бора ($0,91 \text{ \AA}$). Каждый атом бора образует со своими пятью ближайшими соседними атомами пять сильных



Фиг. 20. Проекция структуры ThAl на плоскость (xOz).

Белые кружки — атомы Th; черные — Al.
Цифры — высоты по y.

одноименных связей $B-B=1,76 \text{ \AA}$, несколько более коротких, чем удвоенный радиус атома бора ($1,82 \text{ \AA}$). Эти пять гомеополарных связей бора в UB_{12} , а также аналогичные связи в UB_4 находятся в хорошем соответствии с известным кристаллохимическим правилом $(8 - N)$ Юма-Розери для структур элементов подгрупп б.

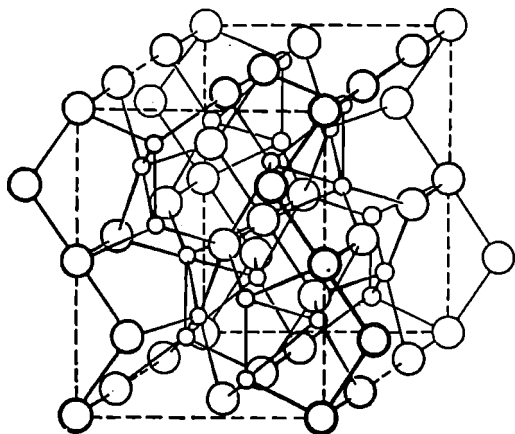
3. Тип ThAl [41]. Структура — ромбическая, с четырьмя формульными группами в ячейке. Постоянные решетки: $a = 11,45 \text{ \AA}$; $b = 4,42 \text{ \AA}$; $c = 4,19 \text{ \AA}$.

Пространственная группа $D_2^5 - C22_1$; координаты атомов: 4Th в 4(a), $x_1 = 0,147$; 4Al в 4(a), $x_2 = 0,443$. Проекция структуры ThAl на плоскость xOz дана на фиг. 20 для двух элементарных ячеек.

Число соседних атомов и межатомные расстояния (Å):

Th — 6Al = 3,22	Al — 2Al = 2,46
— 1Al = 3,39	— 6Th = 3,22
— 4Th = 3,85	— 1Th = 3,39
— 2Th = 3,96	

Характерной чертой этой гетеродесмичной структуры являются бесконечные ломаные цепочки из атомов алюминия с очень короткими и, следовательно, сильными связями Al — Al = 2,46 Å. Эти цепочки пронизывают



Фиг. 21. Элементарная ячейка UGa, по Макарову и Левдику.

Большие кружки — атомы U; малые — атомы Ga.

кристаллы в направлении оси Z, как это видно из фиг. 20. Каждый атом алюминия, кроме одноименных связей Al — Al в цепочках, имеет шесть разноименных связей Al — Th = 3,22 Å, длина которых равна сумме атомных радиусов тория и алюминия. Атомы тория не соприкасаются друг с другом, но имеют по шести соседей — атомов Al — на расстоянии 3,22 Å.

4. Тип UGa [46]. Структура — ромбическая, с шестнадцатью формульными группами в элементарной ячейке. Постоянные решетки UGa: $a=9,40$ Å; $b=7,60$ Å; $c=9,42$ Å.

Пространственная группа D_{2h}^{17} — Cmc; координаты атомов: $4U_I$ в $4(a)$; $4U_{II}$ в $4(c)$: $y=0,212$; $8U_{III}$ в $8(e)$: $x=0,300$; $8Ga_I$ в $8(f)$: $y=0,689$, $z=0,118$; $8Ga_{II}$ в $8(g)$: $x=0,260$, $y=0,354$.

Элементарная ячейка UGa представлена на фиг. 21.

Координационные числа и ближайшие межатомные расстояния (Å):

$U_I - 2U_{III} = 2,82$	$Ga_I - 1Ga_I = 2,48$
$- 2U_{II} = 2,85$	$- 2Ga_{II} = 2,86$
$- 2Ga_I = 2,61$	$- 2U_I = 2,61$
$U_{II} - 2Ga_{II} = 2,66$	$- 2U_{III} = 2,605$
$U_{III} - 2Ga_I = 2,605$	$Ga_{II} - 2Ga_I = 2,86$
$- 2Ga_{II} = 2,66$	$- 2U_{II} = 2,6$
	$- 2U_{III} = 2,66$

Гетеродесмичный характер структуры UGa выражается в образовании присущих αU бесконечных ломаных цепочек атомов $U_I - U_{II}$ с длиной связи 2,85 Å, а также двух других сильных связей $U_I - U_{III} = 2,82$ Å и, кроме того, в образовании «молекул» $Ga_I - Ga_I = 2,48$ Å, имеющих в структуре металлического галлия, с почти такой же длиной связи 2,45 Å. Связи U—Ga отвечают сумме минимальных радиусов урана (1,38 Å) и галлия (1,23 Å), и этот факт указывает на большую силу этих связей.

5. Тип UAl_4 [44]. Структура — ромбическая, с четырьмя формульными группами в элементарной ячейке. Значения постоянных решетки (в Å) для трех изоструктурных соединений следующие:

	a	b	c
UAl_4 [44]	4,41	6,27	13,71
$NpAl_4$ [45]	4,42	6,26	13,71
$PuAl_4$ [60]	4,42	6,26	13,66

Пространственная группа $D_{2h}^{28} - Imma$; координаты атомов: 4Pu в 4 (e), $z = 0,111$; 4Al_I в 4 (e), $z = -0,111$; 4Al_{II} в 4 (b); 8Al_{III} в 8 (h), $y = -0,033$, $z = 0,314$.

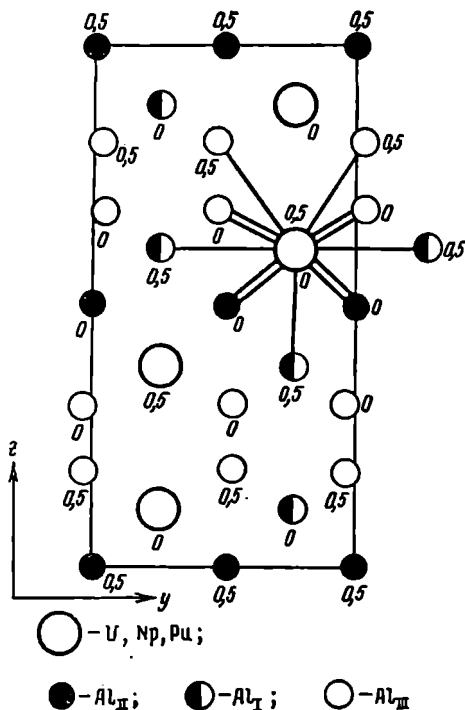
Проекция структуры UAl_4 на плоскость $0yz$ представлена на фиг. 22. Жирными линиями отмечена координация вокруг атома урана. Цифры около кружков обозначают третью координату.

Координационные числа и межатомные расстояния (в Å) для $PuAl_4$ [60]:

$Pu - 4Al_{III} = 3,01$	$Al_{II} - 4Pu = 3,11$
$- 1Al_I = 3,03$	$- 2Al_{III} = 2,5$
$- 4Al_{II} = 3,11$	$- 4Al_I = 3,1$
$- 2Al_I = 3,13$	$- 2Al_{II} = 3,13$
$- 2Al_{III} = 3,29$	

$Al_I - 1Pu = 3,03$	$Al_{III} - 2Pu = 3,01$
$- 2Pu = 3,13$	$- 1Pu = 3,29$
$- 4Al_{III} = 2,79$	$- 1Al_{II} = 2,55$
$- 2Al_{III} = 3,09$	$- 1Al_{III} = 2,72$
$- 4Al_{II} = 3,11$	$- 2Al_{III} = 2,79$
	$- 2Al_{III} = 2,82$
	$- 1Al_I = 3,09$
	$- 1Al_{III} = 3,54$

Атомы плутония не соприкасаются друг с другом, но окружены, на несколько различающихся расстояниях,



Фиг. 22. Проекция структуры UAl_4 на плоскость (Oyz) . Указана координация вокруг U. Цифры — высоты по x.

тринадцатью атомами алюминия, из них пятью — на ближайших расстояниях $Pu - Al = 3,01 - 3,03 \text{ \AA}$, что отвечает как раз сумме атомных радиусов γ -плутония ($1,60 \text{ \AA}$) и алюминия ($1,43 \text{ \AA}$). Атомы алюминия разде-

ляются на три структурных сорта, каждый из которых имеет довольно сложную координацию. Al_I имеет четыре сильных одноименных связи $Al_I - Al_{III} = 2,79 \text{ \AA} < 2R_{Al} = 2,86 \text{ \AA}$; Al_{II} имеет по две наиболее сильных одноименных связи $Al_{II} - Al_{III} = 2,55 \text{ \AA}$; Al_{III} имеет шесть сильных одноименных связей с длинами, колеблющимися в пределах от 2,55 до 2,82 \AA.

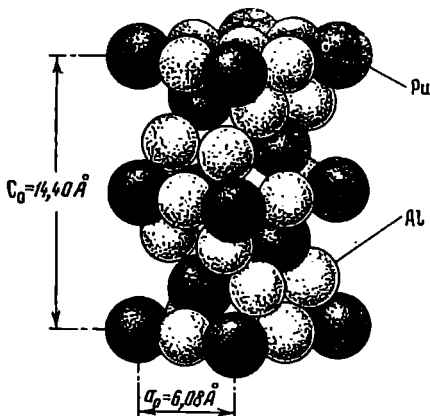
6. Тип $PuAl_3$ [60, 107, 117]. Структура — гексагональная, с шестью формульными группами в элементарной ячейке. Постоянные решетки $PuAl_3$: $a = 6,10 \pm 0,02$; $c = 14,47 \pm 0,04 \text{ \AA}$.

Структура $PuAl_3$ близко родственна по характеру координации атомов кубическому структурному типу $AuCu_3$, в котором кристаллизуется аналог $PuAl_3 - UAl_3$. Кубическая гранецентрированная структура типа $AuCu_3$ представляет собой одну из простейших упорядоченных структур с плотнейшей кубической упаковкой атомов, в которой плотноупакованные слои атомов накладываются друг на друга в последовательности ... ABCABC....

Найдено [60], что в структуре $PuAl_3$ последовательность плотноупакованных слоев такова: ABCACB.... Возникающий при этом переход к гексагональной симметрии с возможными пространственными группами $R\bar{6}m2$ или $P6_3/mmc$ допускает некоторые смещения атомов из идеальных положений, которые в действительности и имеют место в $PuAl_3$.

На основе модели, предложенной Ранэлзом [60], Ларсон и Кромер [107, 117] нашли следующие координаты атомов для $PuAl_3$: $D_{6h}^4 - P6_3/mmc$. 2Pu в 2(b); 4Pu в 4(f), $z = 0,0892 \pm 0,0001$; 6Al в 6(h), $x = 0,5160 \pm 0,0030$; 12Al в 12(k), $x = 0,8336 \pm 0,0040$; $z = 0,0815 \pm 0,0006$.

Перспективный вид элементарной ячейки $PuAl_3$ дан на фиг. 23.



Фиг. 23. Элементарная ячейка $PuAl_3$ по Ранэлзу.

ПОДГРУППА IV6

Составы и типы структур химических соединений, образующихся в системах элементов подгруппы IV6 с актинидными металлами, приведены в табл. 20.

Известные структурные типы представлены следующими соединениями:

Тип AuCu_3 : USi_3 ($a = 4,0353 \text{ \AA}$); UGe_3 ($a = 4,2062 \text{ \AA}$);
 USn_3 ($a = 4,626 \text{ \AA}$); UPb_3 ($a = 4,7834 \text{ \AA}$);
 ThPb_3 ; PuGe_3 ($a = 4,223 \text{ \AA}$);
 PuSn_3 ($a = 4,630 \text{ \AA}$); PuPb_3 ($a = 4,808 \text{ \AA}$).

Тип AlB_2 : βUSi_2 ($a = 3,85 \text{ kX}$; $c = 4,06 \text{ kX}$);
 βPuSi_2 ($a = 3,884 \text{ \AA}$; $c = 4,082 \text{ \AA}$);
 βThSi_2 ($a = 3,986 \text{ \AA}$; $c = 4,227 \text{ \AA}$).

Тип ThSi_2 : αThSi_2 ($a = 4,126 \text{ \AA}$; $c = 14,346 \text{ \AA}$; $z = 0,417$);
 αUSi_2 ($a = 3,97 \text{ \AA}$; $c = 13,71 \text{ \AA}$);
 αPuSi_2 ($a = 3,97 \text{ \AA}$; $c = 13,55 \text{ \AA}$);
 αNpSi_2 ($a = 3,96 \text{ \AA}$; $c = 13,67 \text{ \AA}$);
 αPuGe_2 ($a = 4,102 \text{ \AA}$; $c = 13,81 \text{ \AA}$).

Тип FeB : USi ($a = 5,65 \text{ kX}$; $b = 7,65 \text{ kX}$; $c = 3,90 \text{ kX}$;
 $x_{\text{U}} = 0,125$; $y_{\text{U}} = 0,180$; $x_{\text{Si}} = 0,611$; $y_{\text{Si}} = 0,028$).
 PuSi ($a = 5,727 \text{ \AA}$; $b = 7,933 \text{ \AA}$; $c = 3,847 \text{ \AA}$).

Тип CaC_2 : UC_2 ($a = 3,517 \text{ \AA}$; $c = 5,987 \text{ \AA}$);
 (фаза переменного состава $\text{UC}_{1,35 \rightarrow 2,3}$,
 $a = 3,535 - 3,512 \text{ \AA}$; $c = 5,970 - 5,968 \text{ \AA}$).

Тип NaCl : $\text{ThC}_{n_1 \rightarrow n_2}$ ($a = 5,29 - 5,34 \text{ \AA}$);
 UC ($a = 4,951 \text{ \AA}$); NpC ;
 PuC ($a = 4,910 \text{ \AA}$).

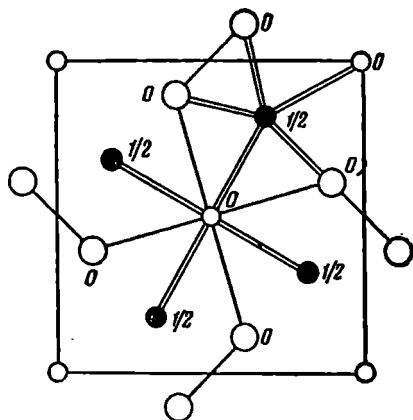
Интересно отметить, что в системе торий — углерод [62] при температурах выше 1600°C образуется весьма широкая область твердых растворов углерода в тории $\text{ThC}_{0 \rightarrow 2}$, простирающаяся до состава ThC_2 . Соединение ThC образуется при более низких температурах и имеет переменный состав, границы которого точно не установлены. Кристаллическое строение высокотемпературной области $\text{ThC}_{0 \rightarrow 2}$ не выяснено.

Подгруппа IVb

C			Si		Ge		Sn		Pb	
Формула соединения	Тип структуры	Лит. ист.	Формула соединения	Тип структуры	Лит. ист.	Формула соединения	Тип структуры	Лит. ист.	Формула соединения	Тип структуры
Th	$\text{ThC}_{0 \rightarrow 2}$	[19]	αThSi_2	αThSi_2	{ [19]					
	($t > 1600^\circ\text{C}$) (для ThC)		βThSi_2	AlB ₂	[48]					
	ThC_2	[66]	Th_3Si_2	U_3Si_2	[19]				ThPb_3	AuCu ₉ [19]
U	UC	[1]	U_3Si	U_3Si	[1; 64]					
	U_2C_3	[65]	U_3Si_2	U_3Si_2	[1; 64]					
	UC_2	[1]	USi	FeB	[1; 64]				UPb	[43]
			αUSi_2	ThSi_2	[1; 64]					
			βUSi_2	AlB ₂	[1; 64]					
			USi_3	AuCu ₃	[43]	UGe_3	AuCu ₃ [43]	USn ₃	UPb ₃	AuCu ₉ [43]
Pu	PuC	[21]	PuSi	FeB	[21]				Pu ₃ Pb	[47]
	Pu_2C_3	[65]	αPuSi_2	αTiSi_2	[21]	Pu_2Ge_3	αThSi_2	[21]		
			βPuSi_2	AlB ₂	[49]	PuGe_2	AuCu ₃	[21]	PuSn ₃	AuCu ₃ [21]
						PuGe_3			PuPb ₃	AuCu ₉ [47]
Np	NpC	[1]								
	Np_2C_3	[1]								
	NpC_2	[1]	NpSi_2	ThSi_2	[1]					

Рассмотрим новые структурные типы: U_3Si_2 ; U_3Si ; Pu_2C_3 и ThC_2 .

1. Тип U_3Si_2 [64]. Структура — тетрагональная, с двумя формульными группами в элементарной ячейке. Постоянные решетки для U_3Si_2 : $a = 7,3151$ кХ; $c = 3,8925$ кХ; для Th_3Si_2 : $a = 7,841$ Å; $c = 4,166$ Å.



Фиг. 24. Проекция структуры U_3Si на плоскость (001) по Захарясеу.

Большие белые кружки — атомы Si; малые белые кружки — атомы U_I ; малые черные кружки — атомы U_{II} .

Пространственная группа D_{4h}^5 — $P4/mbm$; координаты атомов $2U_I$ в 2(a); $4U_{II}$ в 4(h), $u=0,181$; $4Si$ в 4(g), $v=0,389$.

Проекция структуры U_3Si_2 вдоль оси четвертого порядка дана на фиг. 24.

Координационные числа и межатомные расстояния (Å):

$U_I - 4Si = 2,96$	$Si - 1Si = 2,30$
$-8U_{II} = 3,32$	$-2U_{II} = 2,90$
$U_{II} - 2Si = 2,90$	$-4U_{II} = 2,93$
$-4Si = 2,93$	$-2U_I = 2,96$
$-4U_I = 3,32$	

Атомы урана не соприкасаются близко друг с другом. Межатомные расстояния $U-Si$ несколько длиннее суммы

максимального радиуса урана ($1,52 \text{ \AA}$) и кремния ($1,34 \text{ \AA}$). Атомы кремния образуют друг с другом хорошо выраженные двухатомные молекулы Si_2 с сильными короткими одноименными связями $\text{Si} - \text{Si} = 2,30 \text{ \AA}$.

2. Тип U_3Si [64]. Структура — объемноцентрированная тетрагональная, с четырьмя формульными группами в элементарной ячейке.

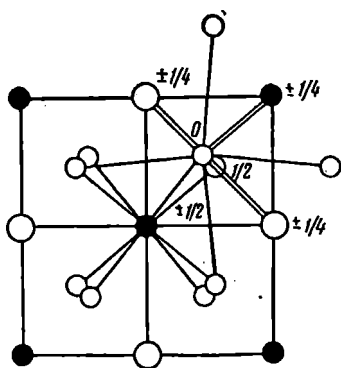
Постоянные решетки для U_3Si : $a = 6,017 \text{ kX}$, $c = 8,679 \text{ kX}$.

Пространственная группа $D_{4h}^{18} - J4 / mcm$; координаты атомов: 4U_I в 4(a); 8U_{II} в 8(h), $u = 0,231$. 4Si в 4(b).

Проекция структуры U_3Si вдоль оси четвертого порядка дана на фиг. 25.

Координационные числа и межатомные расстояния (\AA):

$$\begin{aligned} \text{U}_I - 4\text{Si} &= 3,01 \\ &- 8\text{U}_{II} = 3,04 \\ \text{U}_{II} - 2\text{Si} &= 2,92 \\ &- 2\text{Si} = 3,17 \\ &- 4\text{U}_I = 3,04 \\ &- 4\text{U}_{II} = 3,02 \end{aligned}$$



Фиг. 25. Проекция структуры U_3Si на плоскость (001) по Захарясену.

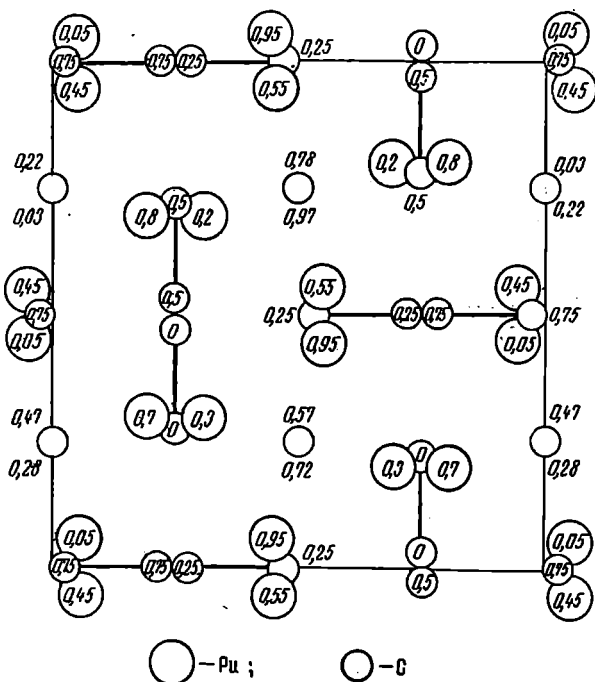
Большие белые кружки — атомы Si ; малые черные кружки — атомы U_I ; малые светлые кружки — атомы U_{II} .

$$\begin{aligned} \text{Si} - 4\text{U}_I &= 3,01 \\ &- 4\text{U}_{II} = 2,92 \\ &- 4\text{U}_{II} = 3,17 \end{aligned}$$

В противоположность другим силицидам в U_3Si нет связей между атомами кремния. Каждый атом кремния окружен на мало различающихся расстояниях двенадцатью атомами урана, из которых ближайшими являются четыре связи $\text{Si} - \text{U}_{II} = 2,92 \text{ \AA}$, но все эти расстояния длиннее суммы максимальных атомных радиусов урана ($1,52 \text{ \AA}$) и кремния ($1,34 \text{ \AA}$). Каждый атом урана образует восемь одноименных связей $\text{U} - \text{U} = 3,02 - 3,04 \text{ \AA}$, отвечающих как раз максимальному атомному диаметру αU ($3,04 \text{ \AA}$).

Структуру типа U_3Si можно рассматривать как искаженную структуру типа Cu_3Au . Если бы атомы U_{II} сместить

так, чтобы параметр $u = \frac{1}{4}$, и одновременно понизить отношение осей от 1,442 до $\sqrt{2}$, то U_3Si имел бы структуру типа Cu_3Au .



Фиг. 26. Проекция структуры Ru_2C_3 на грань куба. Выделены гантельные молекулы C_2 .

3. Тип Pu_2C_3 [65]. Структура — кубическая, объемно-центрированная, с восемью формульными группами в элементарной ячейке. Постоянная решетки для Pu_2C_3 : $a = 8,129 \text{ \AA}$.

Пространственная группа T_d^6 — $J \bar{4}3d$; координаты атомов: 16Ru в 16(c), $x_{Ru} = 0,050$; 24C в 24(d), $x_C = 0,280$. Проекция структуры Ru_2C_3 на грань куба дана на фиг. 26.

Координационные числа и межатомные расстояния (Å).

Pu — 3Pu = 3,35	C — 1C = 1,54
— 2Pu = 3,52	— 2Pu = 2,48
— 6Pu = 3,70	— 2Pu = 2,51
— 3C = 2,48	— 2Pu = 2,84
— 3C = 2,51	
— 3C = 2,84	

Атомы углерода образуют друг с другом молекулы C_2 с длинами связи $C - C = 1,54$ Å. Атомы плутония не соприкасаются близко друг с другом, если принимать атомный радиус плутония равным $1,60$ Å (см. стр. 40). Каждый атом плутония имеет шесть ближайших соседних атомов углерода на расстояниях $2,48-2,51$ Å. Каждый атом углерода, кроме своего одноименного соседа в молекуле C_2 , имеет четыре соседних атома плутония на расстоянии $2,48-2,51$ Å.

4. Тип ThC_2 [66]. Структура — моноклинная, с четырьмя формульными группами в элементарной ячейке. Постоянные решетки ThC_2 : $a = 6,53$ Å; $b = 4,24$ Å; $c = 6,56$ Å; $\beta = 104^\circ$.

Пространственная группа и координаты атомов установлены нейтронографически: $C_{2h}^6 - C2/c$; $4Th$ в $4(e)$, $y = 0,202$; $8C$ в $8(f)$, $x = 0,290$, $y = 0,132$, $z = 0,082$.

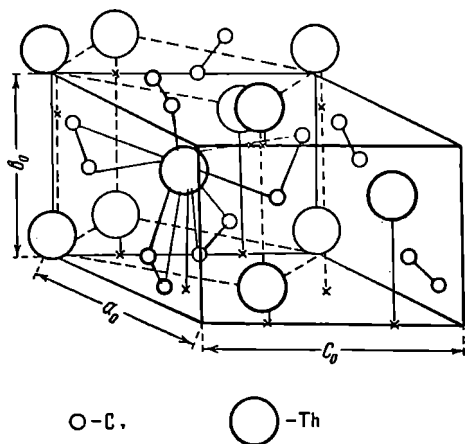
Элементарная ячейка ThC_2 представлена на фиг. 27, где пунктирными линиями показана также псевдотетрагональная ячейка ThC_2 , найденная ранее Штакельбергом [82].

Координационные числа и межатомные расстояния для ThC_2 (Å):

C — 1C = 1,47	Th — 2Th = 3,70
Th — 2C = 2,43	— 4Th = 3,90
— 2C = 2,38	— 2Th = 4,14
— 2C = 2,92	
— 2C = 2,89	
— 2C = 2,86	

Атомы углерода образуют молекулы C_2 с длинами связи $C - C = 1,47$ Å, что исключает ацетиленовый характер групп C_2 , так как в этом случае длина тройной связи $C - C$ должна была бы быть $1,2$ Å. Каждая группа C_2 окружена шестью атомами тория. Каждый атом тория имеет четыре ближайших соседних атома углерода на расстояниях $2,38-2,43$ Å, что близко соответствует сум-

ме одновалентных ковалентных радиусов тория и углерода ($2,42 \text{ \AA}$), по Л. Полингу [6]. Атомы тория, по-видимому, не соприкасаются между собой.



Фиг. 27. Элементарная ячейка ThC_2 по Хауту и Рандлу.

ПОДГРУППЫ V6 и VI6

Составы химических соединений элементов подгрупп V6 и VI6 с актинидными металлами, а также типы структур этих соединений указаны в табл. 21 и 22.

Известные структурные типы представлены следующими соединениями:

- Тип NaCl : ThN ; UN ($a = 4,88 \text{ \AA}$); PuN ($a = 4,895 \text{ kX}$);
 NpN ($a = 4,887 \text{ kX}$); $\text{ThP}_{0.75}$ ($a = 5,818 \text{ \AA}$); UP ; PuP ($a = 5,664 \text{ \AA}$);
 ThAs ($a = 5,960 \text{ kX}$); UAs ($a = 5,767 \text{ \AA}$);
 PuAs ($a = 5,855 \text{ \AA}$); Usb ($a = 7,191 \text{ kX}$);
 PuBi ($a = 6,350 \text{ \AA}$);
 ThSe ($a = 5,863 \text{ kX}$); USE ($a = 5,739 \text{ kX}$);
 UTe ($a = 6,151 \text{ kX}$); PuTe ($a = 6,183 \text{ \AA}$);
 UO ($a = 4,92 \text{ \AA}$); PuO ($a = 4,948 \text{ kX}$); NpO ($a = 5,00 \text{ kX}$);
 ThS ($a = 5,682 \text{ \AA}$); US ($a = 5,473 \text{ kX}$); PuS ($a = 5,525 \text{ kX}$).
 Тип CsCl : ThTe ($a = 3,819 \text{ kX}$).
 Тип Th_3P_4 : Th_3P_4 ($a = 8,600 \text{ \AA}$); Np_3P_4 ; U_3P_4 ($a = 8,197 \text{ \AA}$);
 Th_3As_4 ($a = 8,825 \text{ kX}$); U_3As_4 ($a = 8,507 \text{ \AA}$);
 U_3Sb_4 ;
 U_3Te_4 ($a = 9,378 \text{ kX}$); $\text{PuS}_{1,33 \rightarrow 1,50}$ ($a = 8,437 \text{ kX}$).

Тип $\text{Cu}_2\text{Sb}:\text{ThAs}_2$ ($a = 4,078 \text{ кХ}$; $c = 8,558 \text{ кХ}$;
 $x_{\text{As}} = 0,64$; $x_{\text{Th}} = 0,28$);
 UAs_2 ($a = 3,954 \text{ Å}$; $c = 8,116 \text{ Å}$);
 USb_2 ($a = 4,272 \text{ Å}$; $c = 8,741 \text{ Å}$);
 UP_2 ($a = 3,800 \text{ Å}$; $c = 7,762 \text{ Å}$).

Тип Sb_2S_3 : Th_2S_8 ($a = 10,97 \text{ кХ}$; $b = 10,83 \text{ кХ}$; $c = 3,95 \text{ кХ}$);
 Th_2Se_8 ($a = 11,34 \text{ Å}$; $b = 11,57 \text{ Å}$; $c = 4,27 \text{ Å}$);
 U_2S_8 ($a = 10,39 \text{ кХ}$; $b = 10,63 \text{ кХ}$; $c = 3,88 \text{ кХ}$);
 Np_2S_8 ($a = 10,3 \text{ кХ}$; $b = 10,6 \text{ кХ}$; $c = 3,85 \text{ кХ}$).

Тип PbCl_2 : ThS_2 ($a = 4,268 \text{ Å}$; $b = 7,264 \text{ Å}$; $c = 8,617 \text{ Å}$);
 βUS_2 ($a = 4,12 \text{ Å}$; $b = 7,11 \text{ Å}$; $c = 8,46 \text{ Å}$);
 ThSe_2 ($a = 4,420 \text{ Å}$; $b = 7,610 \text{ Å}$; $c = 9,064 \text{ Å}$).

Тип CaF_2 : ThO_2 ($a = 5,59 \text{ Å}$); UO_2 ($a = 5,458 \text{ Å}$);
 PuO_2 ($a = 5,396 \text{ Å}$); NpO_2 ($a = 5,425 \text{ Å}$);
 UN_2 ($a = 5,31 \text{ Å}$).

Тип Mn_2O_3 : U_2N_3 ($a = 10,678 \text{ Å}$);
 Pu_2O_3 ($a = 11,04 \text{ Å}$).

Тип La_2O_3 : $\beta\text{Pu}_2\text{O}_3$ ($a = 3,841$; $c = 5,958 \text{ Å}$);
 Th_2N_3 ($a = 3,875$; $c = 6,175 \text{ Å}$).

Многие из указанных соединений являются фазами переменного состава, однако области их однородности не изучены.

Наиболее хорошо изученными являются следующие соединения переменного состава:

$\text{UN}_{1,5 \rightarrow 2,0}$ [81]. В пределах области однородности этого соединения происходит непрерывный переход от структуры типа Mn_2O_3 (для $\text{UN}_{1,5} = \text{U}_2\text{N}_3$) к структуре типа CaF_2 (для UN_2). К этому же типу структурных изменений относится также $\text{PuO}_{1,50 \rightarrow 1,75}$ [21].

$\text{PuS}_{1,33 \rightarrow 1,50}$ [80]. Соединение состава $\text{PuS}_{1,33} = \text{Pu}_3\text{S}_4$ обладает структурой типа Th_3P_4 . С увеличением содержания серы в фазе $\text{PuS}_{1,33 \rightarrow 1,50}$ происходит постепенное вычитание атомов плутония, и при составе $\text{Pu}_{1,50} = \text{Pu}_2\text{S}_3$ в положениях 12(a) находится статистически $10^{2/3}$ атома плутония вместо 12 для Pu_3S_4 . Таким образом, Pu_2S_3 обладает структурой вычитания типа Th_3P_4 .

$\text{UO}_{2,0 \rightarrow 2,4}$ [76, 81]. С увеличением содержания кислорода происходит постепенный переход от кубической структу-

Подгрупа V6

N			P			As			Sb			Bi		
Формула соединения	Тип структуры	Лит. ист.	Формула соединения	Тип структуры	Лит. ист.	Формула соединения	Тип структуры	Лит. ист.	Формула соединения	Тип структуры	Лит. ист.	Формула соединения	Тип структуры	Лит. ист.
Th	ThN Th ₂ N ₃	[1] [1]	ThP _{0,75} Th ₃ P ₄	NaCl Th ₃ P ₄	[1] [82]	ThAs Th ₃ As ₄ ThAs ₂	NaCl Th ₃ P ₄ Cu ₂ Sb	[50] [50] [50]				Th ₂ Bi Th ₃ Bi ₅		[19] [19]
U	UN UN _{1,5→2,0}	[81] [81]	UP U ₃ P ₄ UP ₂	NaCl Th ₃ P ₄ Cu ₂ Sb	[83] [83] [84]	U ₂ As UAs U ₃ As ₄ UAs ₂	? NaCl Th ₃ P ₄ Cu ₂ Sb	[51] [51, 52] [52] [52]	USb U ₃ Sb ₄ USb ₂	NaCl Th ₃ P ₄ Cu ₂ Sb	[53] [53] [53]	UBi U ₃ Bi ₄ UBi ₂	? ? ?	[53, 111] [53, 111] [53, 111]
Pu	PuN	[67]	PuP	NaCl	[21]	PuAs	NaCl	[21]				PuBi	NaCl	[21]
Np	NpN	[67]	Np ₃ P ₄	Th ₃ P ₄	[1]									

Подгруппа VI6

O			S		Se			Te		Po	
Формула соединения	Тип структур-туры	Лит. ист.	Формула соединения	Тип структур-туры	Лит. ист.	Формула соединения	Тип структур-туры	Лит. ист.	Формула соединения	Тип структур-туры	Лит. ист.
Th	ThO ₂	CaF ₂	[1]	ThS Th ₂ S ₃ Th ₇ S ₁₂ ThS ₂	NaCl Sb ₂ S ₃ [Th ₇ S ₁₂] PbCl ₂	[19, 78] [19, 78] [77] [19, 78]	ThSe Th ₂ Se ₃ Th ₇ Se ₁₂ ThSe ₂	NaCl Sb ₂ S ₃ Th ₇ S ₁₂ PbCl ₂	[54] [54] [54] [54]	ThTe	CsCl [56]
U	UO UO _{2-2,4} UO _{2,56-3,0} α UO ₃	NaCl CaF ₂ $\alpha \beta \gamma \delta$? [α UO ₃]	[81] [76, 81] [76, 81] [69]	US U ₂ S ₃ α US ₂ β US ₂ γ US ₂	NaCl Sb ₂ S ₃ PbCl ₂	[78] [78] [79] [79] [79]	USe USE ₂	NaCl	[55] [55] [51] [55]	UTe U ₃ Te ₄ U ₂ Te ₃ UTe ₂	NaCl Th ₃ P ₄ [55] [55]
Pu	PuO Pu ₂ O ₃ PuO _{1,5-1,75} PuO ₂	NaCl La ₂ O ₃ Mn ₂ O ₃ CaF ₂	[21] [21] [21] [21]	PuS PuS _{1,33-1,50}	NaCl Th ₈ P ₄	[78] [80]				PuTe	NaCl [21]
Np	NpO Np ₂ O ₃ NpO ₂	NaCl CaF ₂	[1] [1] [1]	Np ₂ S ₃	Sb ₂ S ₃	[78]					

ры типа CaF_2 (для UO_2) к тетрагональной структуре $\text{UO}_{2,4}$, детали расположения атомов в которой еще не определены.

$\text{UO}_{2,56...30}$ [76]. Кристаллическая структура этих окислов не установлена. Окисел UO_3 имеет несколько полиморфных модификаций, температурные пределы устойчивости которых точно не установлены. Кристаллическую структуру одной из модификаций UO_3 определил Захариасен [69]. Имеются данные [110], что окисел состава $\text{UO}_{2,82}$ обладает кубической структурой типа ReO_3 с вакансиями в катионной части решетки и имеет величину постоянной решетки $a = 4,146 \text{ \AA}$.

Данные о структуре урано-висмутовых соединений противоречивы. Согласно Р. Ферро [53], соединение UBi имеет структуру типа NaCl ($a = 6,364 \text{ kX}$), соединение U_3Bi_4 — структуру типа Th_3P_4 ($a = 9,350 \text{ kX}$), а соединение UBi_2 — структуру типа Cu_2Sb . Однако согласно тщательному фазовому нейтронографическому анализу, произведенному Р. Тайтелем [111], UBi обладает тетрагональной ($a = 11,12 \text{ \AA}$; $c = 10,55 \text{ \AA}$) объемноцентрированной структурой с 48 атомами в ячейке, координаты которых не установлены; соединение UBi_2 обладает кубической структурой ($a = 8,89 \text{ \AA}$) с 24 атомами в ячейке. Вероятно, UBi_2 имеет структуру типа MgCu_2 . Ячейку U_3Bi_4 Тайтель не определил.

Рассмотрим новые структурные типы: Th_7S_{12} и αUO_3 .

1. Тип Th_7S_{12} [77]. Соединение переменного состава — $\text{ThS}_{1,71 \rightarrow 1,76}$ включает Th_7S_{12} , обладающее гексагональной структурой с одной формульной группой в элементарной ячейке. Постоянные решетки для Th_7S_{12} : $a = 11,041 \text{ kX}$; $c = 3,983 \text{ kX}$; для $\text{Th}_7\text{Se}_{12}$: $a = 11,569 \text{ \AA}$; $c = 4,23 \text{ \AA}$.

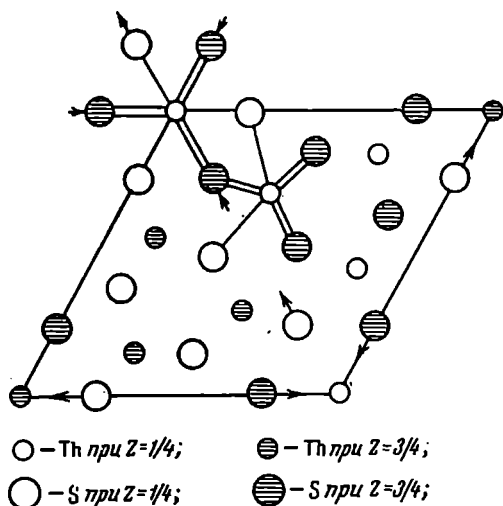
Пространственная группа C_{6h}^2 — $\text{C}63/\text{m}$; и координаты атомов: 1Th_I в $2(\text{a})$ (статистически); 6Th_II в $6(\text{h})$: $x_{\text{Th}} = 0,513$, $y_{\text{Th}} = -0,283$; 6S_I в $6(\text{h})$: $x_{\text{S}_\text{I}} = 0,514$, $y_{\text{S}_\text{I}} = 0,375$; 6S_II в $6(\text{h})$: $x_{\text{S}_\text{II}} = 0,235$, $y_{\text{S}_\text{II}} = 0$.

Проекция структуры Th_7S_{12} на грань базиса дана на фиг. 28.

Так как на два положения $2(\text{a})$ в Th_7S_{12} приходится только один атом тория Th_I , то структура, следовательно, имеет черты неупорядоченности, что обеспечивает возможность изменения химического состава соединения

$\text{ThS}_{1,71-1,76}$. Очевидно, что предельными составами этого соединения будут: $\text{Th}_8\text{S}_{12} = \text{Th}_2\text{S}_3$, когда положения 2(a) заняты полностью двумя атомами Th_I , и $\text{Th}_8\text{S}_{12} = \text{ThS}_2$, когда положения 2(a) совсем не заняты, т. е. фаза будет иметь переменный состав $\text{ThS}_{1,5-2,0}$.

В связи с указанной неупорядоченностью возникает некоторая неопределенность в атомных параметрах серы S_{II} по оси x , а именно, параметр $x_{\text{S}_{II}}$ может колебаться в



Фиг. 28. Проекция структуры Th_7S_{12} на плоскость (001) по Захариаспу.

пределах 0,215 — 0,255; среднее значение $x_{\text{S}_{II}} = 0,235$. Это приводит к возможным смещениям атомов S_{II} , пределы которых отмечены стрелками на фиг. 28.

Координационные числа и ближайшие межатомные расстояния (Å):

$$\begin{aligned} \text{Th}_I - 3\text{S}_{II} &= 2,82 \\ &- 6\text{S}_{II} = 3,09 \end{aligned}$$

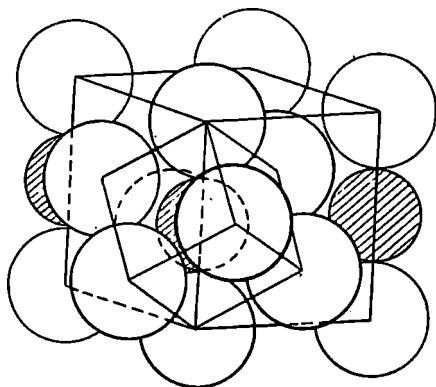
$$\begin{aligned} \text{Th}_{II} - 2\text{S}_I &= 2,95 \\ &- 3\text{S}_I = 2,98 \\ &- 2\text{S}_{II} = 2,86 \\ &- 1\text{S}_{II} = 3,00 \end{aligned}$$

Средние значения межатомных расстояний Th—S в Th_7S_{12} (Å) хорошо укладываются в общий ряд сульфидов тория [77]:

$$\begin{aligned}\text{ThS} : \text{Th} - \text{S} &= 2,83; \\ \text{Th}_2\text{S}_3 : \text{Th} - \text{S} &= 2,90; \\ \text{Th}_7\text{S}_{12} : \text{Th} - \text{S} &= 3,00; \\ &\text{Th} - \text{S} = 2,94; \\ \text{ThS}_2 : \text{Th} - \text{S} &= 2,95.\end{aligned}$$

Атомы тория не соприкасаются между собой.

2. Тип αUO_3 [69]. Структура—гексагональная, с одной формульной группой в элементарной ячейке. Постоянные решетки: UO_3 : $a = 3,971$; $c = 2,158$ кХ.



Фиг. 29. Кристаллическая структура αUO_3 [82]. Атомы урана заштрихованы. Выделена координация вокруг атома урана с привлечением атомов кислорода из соседних ячеек.

Пространственная группа $D_{3d}^3 - C\bar{3}m$; координаты атомов: 1U в 1(a); 1O_I в 1(b); 2 O_{II} в 2(d), $z = 0,17$.

Структура αUO_3 представлена на фиг. 29.

Каждый атом урана окружен двумя атомами O_I на расстоянии 2,08 Å и шестью атомами O_{II} на расстоянии 2,39 Å. Бесконечные «ураниловые» атомные цепочки — O_I—U—O_I—U—пронизывают кристалл в направлении гексагональной оси.

Составы химических соединений водорода и галогенов с торием, ураном, плутонием и нептунием, а также свойства этих соединений типы кристаллических структур, указаны в табл. 23.

Известные структурные типы представлены следующими соединениями:

Тип ZrF_4 : ThF_4 ($a = 13,1$ кХ; $b = 11,0$ кХ; $c = 8,6$ кХ; $\beta = 126^\circ$);
 UF_4 ($a = 12,79$ кХ; $b = 10,72$ кХ; $c = 8,39$ кХ; $\beta = 126^\circ 10'$);
 PuF_4 ($a = 12,59$ кХ; $b = 10,55$ кХ; $c = 8,26$ кХ; $\beta = 126^\circ 10'$);
 NpF_4 ($a = 12,67$ кХ; $b = 10,62$ кХ; $c = 8,31$ кХ; $\beta = 126^\circ 10'$).

Тип LaF_3 : UF_3 ($a = 4,138$ кХ; $c = 7,333$ кХ);
 PuF_3 ($a = 4,087$ кХ; $c = 7,240$ кХ);
 NpF_3 ($a = 4,108$ кХ; $c = 7,273$ кХ).

Тип CaF_2 : $PuH_{2 \rightarrow 3}$ (для PuH_2 : $a = 5,359$ Å).

Тип $\beta W = W_2O$ [82; 90]: αUH_3 ($a = 4,160$ Å).

Соединения водорода и галогенов с актинидами дают большое разнообразие новых, структурных типов, из которых определены следующие: $ThH_2(ThD_2)$; βUH_3 (UD_3); Th_4H_{15} ; U_2F_9 ; αUF_5 ; βUF_5 ; UCl_3 ; UCl_4 ; UCl_6 и $PuBr_3$. Рассмотрим эти структурные типы.

1. Тип $ThH_2(ThD_2)$ [85]. Структура, определенная нейтронографически на дидейтериде тория, относится к тетрагонально-искаженному типу CaF_2 с четырьмя формульными группами в ячейке. Постоянные решетки для ThH_2 : $a = 4,10$ Å; $c = 5,03$ Å для объемно-центрированной тетрагональной ячейки. Атомы тория находятся в положениях: 000 и $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$, а атомы водорода в положениях: $0 \frac{1}{2} \frac{1}{4}$, $\frac{1}{2} 0 \frac{1}{4}$, $\frac{1}{2} 0 \frac{3}{4}$, $0 \frac{1}{2} \frac{3}{4}$.

Координационные числа и ближайшие межатомные расстояния (Å):

$$\begin{array}{ll} D - 4Th = 2,41 & Th - 8D = 2,41 \\ & \quad - 8Th = 3,83 \\ & \quad - 4Th = 4,09 \end{array}$$

Межатомные расстояния $Th - Th = 3,83$ Å оказались неожиданно большими по сравнению с соответствующими расстояниями в чистом металлическом тории. Это указывает на существенную роль связей $Th - D(H)$ в общем

Подгруппа VIIб и водород

H				F		Cl		Br		I		At
Формула соединения	Тип структуры	Лит. ист.	Формула соединения	Тип структуры	Лит. ист.	Формула соединения	Тип структуры	Лит. ист.	Формула соединения	Тип структуры	Лит. ист.	
Th	ThH ₂ (ThD ₂) Th ₄ H ₁₅	[85] [86]	ThF ₄ ZrF ₄			ThCl ₄ UCl ₄			ThBr ₄ UCl ₄			
	α UH ₃ β UH ₃ (β UD ₃)	[87] [88]	UF ₃ UF ₄ U ₄ F ₁₇ U ₂ F ₉ α UF ₆ β UF ₅ UF ₆	[67] [67] [1] [72] [73] [73] [1]		UCl ₃ UCl ₄ $\overline{UCl_3}$ $\overline{UCl_4}$ UCl ₅ $\overline{UCl_6}$ UCl ₆	[68] [70] [1]		UBr ₃ UBr ₄	UI ₃	[69]	
Pu	PuH ₂₊₃	[21, 89]	PuF ₃ PuF ₄	[67] [67]		PuCl ₃ PuCl ₄	[68]		PuBr ₃	PuI ₃	[69]	
Np			NpF ₃ NpF ₄ NpF ₆	[67] [67] [1]		NpCl ₃ NpCl ₄ $\overline{NpCl_3}$ $\overline{NpCl_4}$	[68] [67] [1]		α NpBr ₃ β NpBr ₃ NpBr ₄	NpI ₃	[69]	

балансе межатомной связи в ThD_2 . Дигидрид тория обладает металлическими свойствами, поэтому расстояния $\text{Th} - \text{D} = 2,41 \text{ \AA}$ относительно велики.

2. Тип Th_4N_{15} [86]. Высший гидрид тория имеет химический состав, не отвечающий простой стехиометрической формуле ThH_4 , но, как показал Захариасен [86], имеет состав Th_4H_{15} . Кристаллическая структура — кубическая объемноцентрированная, с четырьмя формульными группами в элементарной ячейке. Постоянная решетки Th_4H_{15} : $a = 9,11 \text{ \AA}$.

Пространственная группа $T_d^6 - \bar{J}43d$; координаты атомов: 16Th в 16(c), $x = 0,208$; 12H_I в 12(a); 48H_{II} в 48(e), $x = 0,400$, $y = 0,230$, $z = 0,372$.

Проекция структуры Th_4H_{15} на грань куба элементарной ячейки дана на фиг. 30.

Координационные числа и ближайшие межатомные расстояния (в \AA):

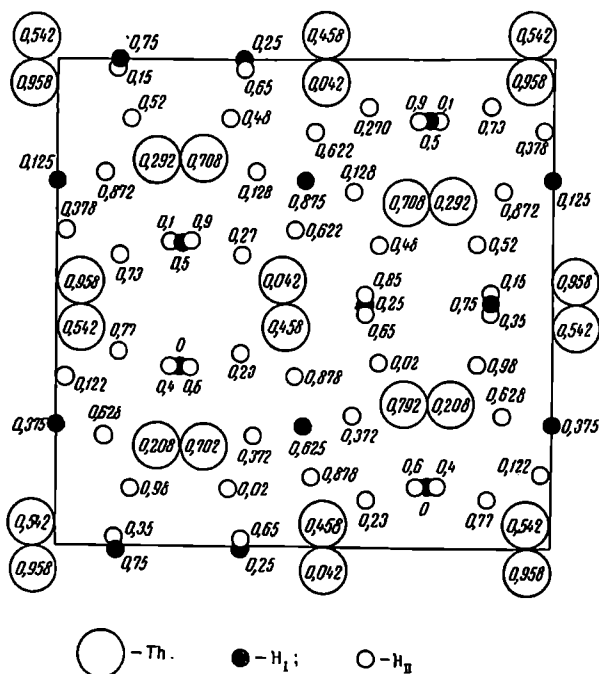
Th — 3Th = 3,87	H _I — 4Th = 2,46
— 2Th = 3,95	— 4H _{II} = 2,38
— 3Th = 4,10	H _{II} — 3Th = 2,29
— 3H _I = 2,46	— 2H _{II} = 2,02
— 9H _{II} = 2,29	

Атомы тория далеко не соприкасаются друг с другом. Каждый атом тория окружен двенадцатью атомами водорода, на расстояниях от 2,29 до 2,46 \AA , откуда, исключив атомный радиус металлического тория, равный 1,79 \AA , найдем атомные радиусы H_I и H_{II}, составляющие, соответственно, 0,67 и 0,50 \AA : Атомы H_I лежат в центрах почти правильных тетраэдров из атомов тория. Атомы H_{II} лежат в центрах треугольников из атомов тория, ребра которых почти равны (3,87; 3,95 и 4,01 \AA).

Следует отметить, что положения атомов тория в Th_4H_{15} в точности соответствуют положениям атомов кремния в $\text{Cu}_{15}\text{Si}_4$, структура которого была установлена еще в 1934 г. Моралем и Вестгренем [82]. Как по стехиометрии, так и по расположению атомов тория и кремния соединения Th_4H_{15} и $\text{Cu}_{15}\text{Si}_4$ представляются изоструктурными, что не было отмечено Захариасеном [86]. Положения атомов водорода в Th_4H_{15} сильно отличаются от положений атомов меди в $\text{Cu}_{15}\text{Si}_4$, но следует отметить, что необходимо

нейтронографическое подтверждение найденных Захаря-сенем координат атомов водорода в Th_4H_{16} .

§3. Тип $\beta\text{UH}_3(\text{UD}_3)$ [88]. Структура — кубическая, с восемью формульными группами в элементарной ячейке. Постоянная решетки: $a = 6,63$ кХ.

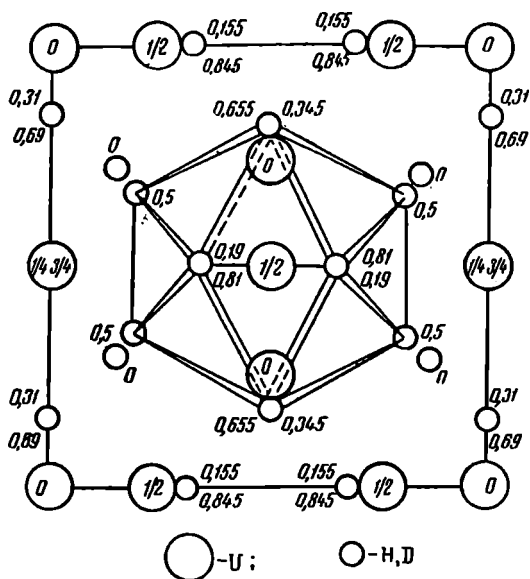


Фиг. 30. Проекция структуры Th_4H_{16} на грань куба элементарной ячейки. Цифры — третья координата.

Пространственная группа и координаты атомов установлены нейтронографически: O_h^3 — $\text{Rm}\bar{3}n$; 2U_I в $2(a)$; 6U_{II} в $6(c)$; $24\text{H}(D)$ в $24(k)$, $y = 0,155$, $z = 0,31$.

[Проекция структуры βUH_3 на грань куба дана на фиг. 31, где цифрами около атомов отмечена высота в долях ребра ячейки по третьей координате. Линиями связи показана координация двенадцати атомов водорода (дейтерия) вокруг атома U_I , располагающихся по углам несколько

неправильного икосаэдра. Атомы U_{II} также окружены двенадцатью атомами водорода, располагающимися тройками, сидящими в углах усеченного тетраэдра, причем каждая эта тройка образует грань отдельного икосаэдра, окружающего U_I . Водородные атомы находятся в центре



Фиг. 31. Проекция структуры βUH_3 на грань куба. Выделена координация вокруг центрального атома U_I . Цифры — высота по третьей координате.

деформированного тетраэдра, по углам которого, в пределах точности опыта, лежат на одинаковых расстояниях четыре атома урана. Все межатомные расстояния уран — водород равны друг другу: $U_I - H = U_{II} - H = 2,32 \text{ \AA}$.

Таким образом, атомы водорода находятся в громадных пустотах урановой части решетки, если к металлическим гидридам применимы обычные понятия о радиусах. Действительно, если взять атомный радиус урана для координационного числа 12, равный $1,52 \text{ \AA}$, то для водорода получится атомный радиус, равный $0,80 \text{ \AA}$, что в три раза больше «нормального» радиуса водорода.

Расстояния $U-U$ и $U-H$ очень велики в сравнении с соответствующими суммами атомных радиусов. Поэтому межатомная связь в UH_3 осуществляется главным образом урано-водородным взаимодействием. Поскольку при образовании гидрида урана происходит очень большое расширение урана (увеличение межатомных расстояний $U-U$), нельзя отнести длинные связи $U-H$ к заполнению уже существующих пустот в решетке металлического урана. Пустоты для водорода вызваны образованием гидрида урана. Точно так же длинные связи $U-H$ нельзя истолковывать как результат слабого взаимодействия урана с водородом, так как UH_3 образуется со значительным выделением тепла.

Требуются какие-то дополнительные сведения для правильного истолкования экспериментально обнаруженных длинных связей металл-водород в гидридах тяжелых металлов.

4. Тип U_2F_9 [72]. Структура — кубическая, с четырьмя формульными группами в элементарной ячейке. Постоянная решетки U_2F_9 : $a = 8,4545$ кХ.

Пространственная группа $T_d^3 — \bar{J}43m$; координаты атомов: $8U$ в $8(c)$, $x = 0,187$; $12F_I$ в $12(e)$, $x = 0,225$; $24F_{II}$ в $24(g)$, $x = 0,20$, $z = 0,46$.

Проекция структуры U_2F_9 на грань куба элементарной ячейки показана на фиг. 32.

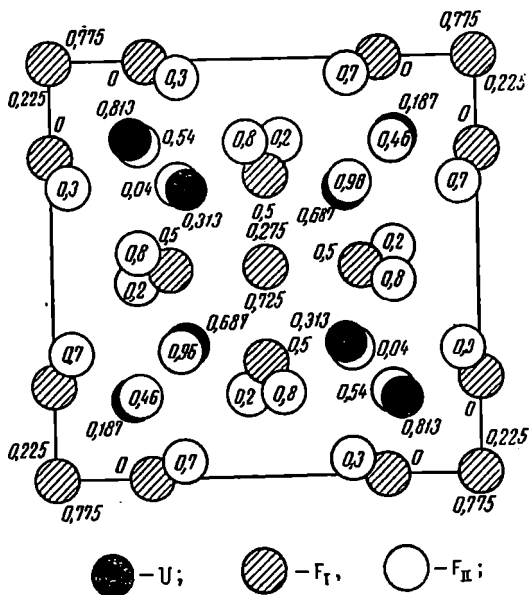
Координационные числа и межатомные расстояния (Å):

$$\begin{array}{ll} U-3F_I = 2,26 & F_I-F_I = 2,69 \\ -3F_{II} = 2,31 & F_I-F_{II} = 2,57 \\ -3F_{II} = 2,34 & F_{II}-F_{II} = 2,58 \end{array}$$

Атомы урана не соприкасаются друг с другом. Интересной чертой структуры U_2F_9 является структурная эквивалентность всех атомов (ионов) урана, поскольку они занимают одну правильную систему точек $8(c)$. Каждый атом урана окружен девятью атомами фтора на усредненном расстоянии $U-9F = 2,31$ Å. Таким образом, представление химического строения U_2F_9 формулами $UF_4 \cdot UF_5$ или $UF_6 \cdot 3UF_4$ является кристаллохимически необоснованным. Каждый атом урана в U_2F_9 имеет одинаковую электронную структуру, соответствующую дробной валентности $4\frac{1}{2}$.

5. Тип αUF_5 [73]. Структура—тетрагональная, с двумя формульными группами в элементарной ячейке. Постоянные решетки αUF_5 : $a = 6,512$ кХ; $c = 4,463$ кХ.

Пространственная группа $C_{4h}^5 - J4/m$; координаты атомов: 2U в $2(a)$; 2F_I в $2(b)$; 8F_{II} в $8(h)$, $x = 0,315$, $y = 0,113$.



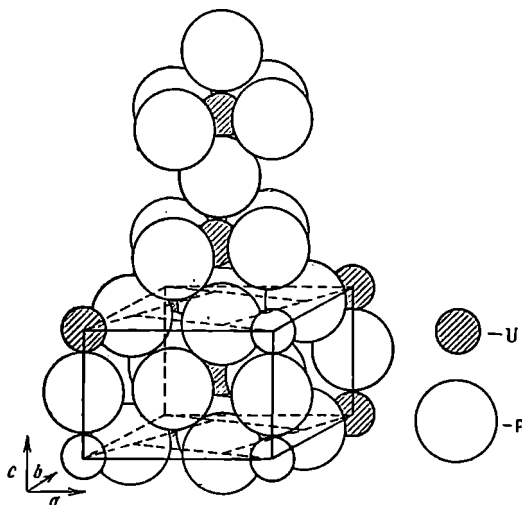
Фиг. 32. Проекция структуры $\alpha\text{U}_2\text{F}_9$ на грань куба элементарной ячейки. Цифры — третья координата.

Кристаллическая структура αUF_5 показана на фиг. 33. Ближайшие межатомные расстояния (в Å):

$$\begin{array}{ll}
 \text{U} - 2\text{F}_I = 2,23 & \text{F}_I - \text{F}_{II} = 2,78 \\
 - 4\text{F}_{II} = 2,18 & \underline{\text{F}}_{II} - \text{F}_{II} = 2,82
 \end{array}$$

Все атомы урана структурно эквивалентны. Каждый атом урана лежит в центре слегка вытянутого вдоль оси октаэдра из атомов фтора. Октаэдры соединяются вершинами через атомы F_I , образуя цепи, тянущиеся вдоль

оси Z . Характер связи между атомами урана и фтора преимущественно — ионный. Ионный радиус $U^{5+} = 0,87 \text{ \AA}$.



Фиг. 33. Кристаллическая структура αUF_5 . Показаны цепи октаэдров $UF_4(F^{1/2})_2$ параллельно тетрагональной оси.

6. Тип βUF_5 [73]. Структура — тетрагональная, с восемью формульными единицами в элементарной ячейке. Постоянные решетки для βUF_5 : $a = 11,450 \text{ кХ}$; $c = 5,198 \text{ кХ}$.

Пространственная группа $D_{2d}^{12} — J42D$; координаты атомов: $8U$ в $8(d)$, $x = 0,083$; $8F_I$ в $8(d)$, $x = 0,273$, $16F_{II}$ в $16(e)$, $x = 0,15$, $y = 0,07$, $z = 0,05$; $16F_{III}$ в $16(e)$; $x = 0,05$, $y = 0,14$, $z = 0,46$.

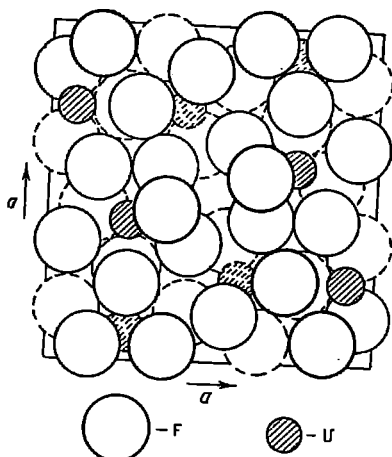
Проекция структуры βUF_5 на плоскость (001) дана на фиг. 34.

Ближайшие межатомные расстояния (\AA):

$U - 1F_I = 2,18$	$F_I - F_I^{\overline{z}} = 2,66$
$- 2F_{II} = 2,23$	$F_I - F_{II} = 2,52$
$- 2F_{II} = 2,29$	$F_{II} - F_{II} = 2,92$
$- 2F_{III} = 2,18$	$F_I - F_{III} = 2,54$
	$F_{III} - F_{III} = 2,44$
	$F_{II}^{\overline{z}} - F_{III} = 2,55$

Все атомы урана структурно эквивалентны. Каждый атом урана окружен семью атомами фтора. Между атомами фтора, судя по укороченным межионным расстояниям F—F, не исключено гомеополярное взаимодействие.

7. Тип UCl_3 [68]. Структура — гексагональная, с двумя формульными группами в элементарной ячейке. Постоянные решетки (в Å) для изоструктурных соединений имеют следующие значения: для UCl_3 : $a = 7,428$, $c = 4,312$; NpCl_3 : $a = 7,405$, $c = 4,273$; PuCl_3 : $a = 7,380$, $c = 4,238$; UBr_3 : $a = 7,926$, $c = 4,432$; $\alpha\text{-NpBr}_3$: $a = 7,917$, $c = 4,382$.



Фиг. 34. Проекция структуры βUF_6 на плоскость (001) [82].

Пространственная группа C_{6h}^2 — $C6_3/m$; координаты атомов: 2U в 2(a); 6Cl в 6(h), $x = 0,375$, $y = 0,292$.

Проекция структуры UCl_3 на плоскость (0001) дана на фиг. 35, для четырех элементарных ячеек.

Ближайшие межатомные расстояния для UCl_3 :

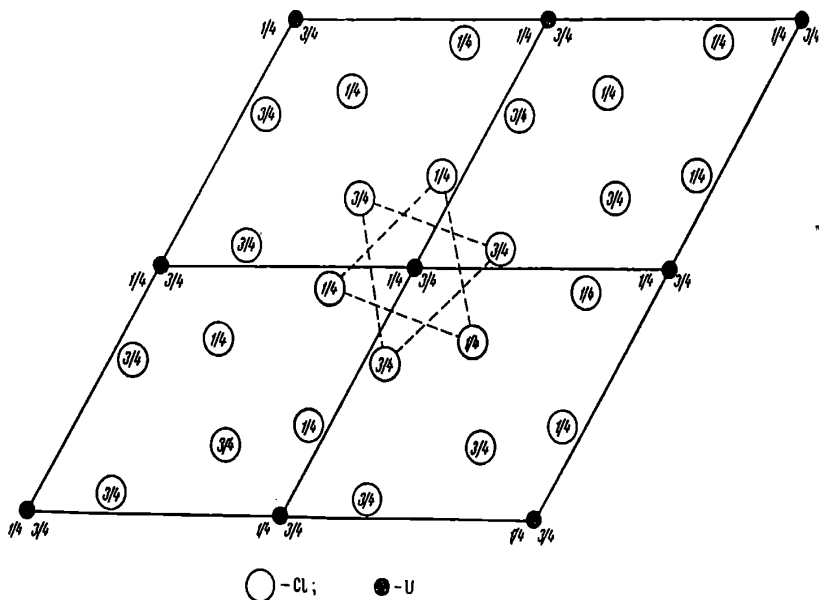
$$\begin{aligned} \text{U} - 3\text{Cl} &= 2,95 \text{ Å} & \text{Cl} - \text{Cl} &= 3,45 \text{ Å} \\ & - 6\text{Cl} = 2,96 \end{aligned}$$

Структура типа UCl_3 принадлежит к координационному классу. Межатомные связи преимущественно ионного характера. Каждый атом урана окружен на почти одинаковых расстояниях девятью атомами хлора. Связи Cl—Cl = 0,45 Å несколько меньше суммы двух ионных радиусов хлора (3,62 Å).

8. Тип UCl_4 [70]. Структура — тетрагональная, с четырьмя формульными группами в элементарной ячейке. Значения постоянных решетки (в Å) для изоструктурных соединений следующие: для ThCl_4 : $a = 8,473$, $c = 7,468$; UCl_4 : $a = 8,296$, $c = 7,487$; ThBr_4 : $a = 8,945$, $c = 7,930$.

Пространственная группа $D_{4h}^{10} - J4/amd$; координаты атомов: 4U в 4(a); 16Cl в 16(h), $x = 0,280$, $z = 0,916$.

Кристаллическая структура UCl_4 ($ThCl_4$) показана на фиг. 36.



Фиг. 35. Проекция структуры UCl_4 на плоскость (0001) для четырех элементарных ячеек. Выделена координация девяти атомов Cl вокруг атома U. Цифры — третья координата.

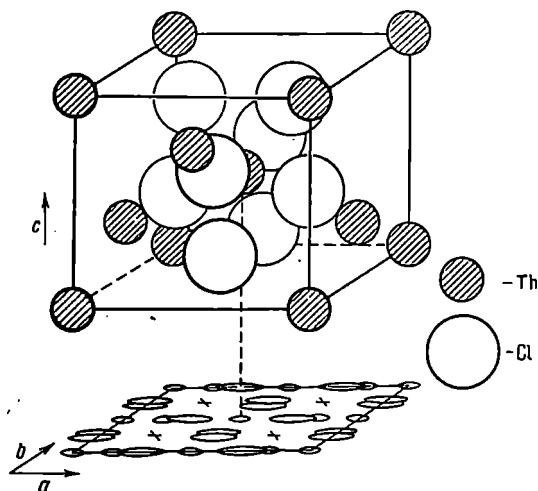
Кратчайшие межатомные расстояния (Å):

$$\begin{aligned} U - 4Cl &= 2,41 & 1 - Cl &= 3,2 \\ &- 4Cl & &= 3,09 \end{aligned}$$

Каждый атом урана окружен в очень сильно сплюсненной тетраэдрической координации четырьмя ближайшими атомами хлора на расстоянии $U - 4Cl = 2,41$ Å. Укороченные одноименные связи $Cl - Cl = 3,2$ Å указывают на гомеополлярное взаимодействие хлорной части решетки.

9. Тип UCl_6 [75]. Структура — гексагональная, с тремя молекулярными группами UCl_6 в элементарной ячейке. Постоянные решетки UCl_6 : $a = 10,95$ кХ; $c = 6,03$ кХ.

Пространственная группа $D_{3d}^3 - C3\bar{m}$; координаты атомов: $1U_I$ в 1(a); $2U_{II}$ в 2(d), $z = 0,5$; $6Cl_I$ в 6(i), $x = 0,10$, $z = 0,25$; $6Cl_{II}$ в 6(i), $x = 0,43$, $z = 0,25$; $6Cl_{III}$ в 6(i), $x = 0,77$, $z = 0,25$.



Фиг. 36. Кристаллическая структура UCl_6 и $ThCl_4$ [82]. Показана также проекция структуры на плоскость (001).

Проекция структуры UCl_6 на плоскость базиса элементарной ячейки дана на фиг. 37, откуда видно, что UCl_6 имеет типично молекулярную структуру с отчетливо представленными молекулами UCl_6 . Каждый атом урана окружен почти точно октаэдрически шестью атомами хлора на расстояниях $U - Cl = 2,42 \text{ \AA}$. Ближайшие расстояния между атомами хлора в соседних молекулах UCl_6 равны $3,85 \text{ \AA}$.

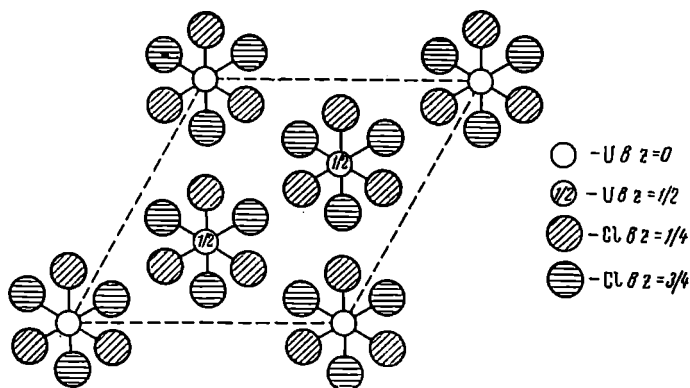
Молекулярный характер структуры UCl_6 находится в хорошем согласии с большой летучестью этого соединения.

10. Тип $PuBr_3$ [69]. Структура — ромбическая, с четырьмя формульными группами в элементарной ячейке. Постоянные решетки (в кХ) изоструктурных соединений имеют следующие значения: для $PuBr_3$: $a = 12,62$, $b = 4,09$, $c = 9,13$; $\beta NpBr_3$: $a = 12,65$, $b = 4,11$, $c = 9,15$;

UJ₃: $a = 13,98$, $b = 4,31$, $c = 9,99$; NpJ₃: $a = 14,00$, $b = 4,29$, $c = 9,93$; PuJ₃: $a = 14,00$, $b = 4,29$, $c = 9,90$.

Пространственная группа $D_{2h}^{17} - Cmc$; координаты атомов: 4Pu в 4(c), $x = 0,25$; 4Br_I в 4(c), $x = -0,07$; 8Br_{II} в 8(f), $x = 0,36$, $z = 0,05$.

Частичная структура PuBr₃ показана на фиг. 38.



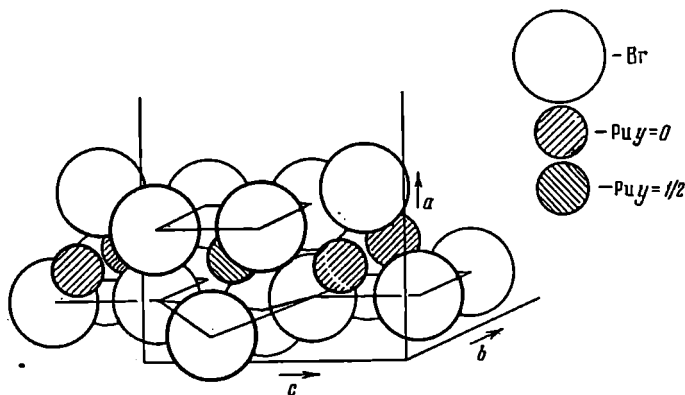
Фиг. 37. Проекция структуры UCl₆ на плоскость (0001) по Захариасену.

Перпендикулярно оси a простираются бесконечные сетки из атомов плутония и сетки из атомов брома, поочередно накладывающиеся друг на друга. Каждый атом плутония окружен восемью атомами брома на расстоянии 3,08 Å. Детального описания структуры типа PuBr₃ Захариасен не опубликовал [69].

Выше мы рассмотрели кристаллическую структуру многочисленных химических соединений урана, тория, плутония и непуния с элементами подгруппы б в порядке возрастания номера подгруппы.

Движение от металлов подгруппы Ib к галогенам подгруппы VIIб характеризуется постепенным ослаблением металлических свойств и переходом к типичным неметаллам. Для многих элементов подгруппы б это выражается в образовании так называемых структур «8—N» (N — номер подгруппы), как это известно из общих курсов кристаллохимии. В этих структурах каждый атом имеет 8—N

ближайших соседних атомов, с которыми, соответственно, образуются $8 - N$ гомеополарных связей, выделяющихся на общем фоне металлической или вандерваальсовской межатомной связи. Таковы гексагональные сетки атомов цинка и кадмия, ромбоэдрическая вязь атомов ртути, двухатомные «молекулы» галлия, тетраэдрический каркас из атомов германия и α -олова, гофрированные слои из



Фиг. 38. Часть структуры PuBr_3 [82].

атомов мышьяка, сурьмы или висмута, винтообразные цепи из атомов селена или теллура, двухатомные молекулы галогенов — все это в кристаллах соответствующих элементарных простых тел.

Таким образом, уже исходные кристаллические структуры элементов подгрупп б сами по себе являются сугубо гетеродесмичными, т. е. неоднородными по характеру межатомных связей.

В соединениях элементов подгрупп б с актинидными элементами гетеродесмичность кристаллических структур выражается еще ярче благодаря наложению гетерополярных взаимодействий атомов и образованию ионной связи. Эффект ионной и ковалентной связей ведет в пределе к образованию «нормальновалентных» соединений постоянного состава и особенно отчетливо проявляется у соединений неметаллов и металлов подгрупп IVб, Vб, VIб и VIIб с актинидами. Так, галогены иногда образуют с

актинидами чисто молекулярные кристаллы, например UCl_6 , где в кристаллах содержатся вполне дискретные молекулы UCl_6 .

Однако этот пример является скорее исключением, так как в большинстве случаев имеет место образование не чисто молекулярных структур, а координационных, содержащих в себе островные, цепочечные, слоистые или каркасные одноименные или разноименные атомные образования, связь между атомами в которых преимущественно гомеополярная, и, соответственно, межатомные расстояния укорочены.

Валентности атомов в этих «уплотненных атомных сочетаниях» (УАС) кристаллов и количественные характеристики валентной связи между различными «УАС» в структуре, обеспечивающей их связь в кристалле, в целом еще не известны, и отыскание их составляет основную научную задачу современной теоретической химии. Поэтому стехиометрия большинства рассмотренных нами выше соединений остается пока еще непонятной с точки зрения формального учения о валентности. Даже для некоторых галогенидов, например, как это мы видели выше, для U_2F_6 , формальная валентность урана, равная $4\frac{1}{2}$, является «ненормальной» и непонятной. Непонятны также с точки зрения «нормальных» валентностей такие соединения, как U_4F_{11} или Th_4H_{16} .

Приведем примеры «уплотненных атомных сочетаний» в некоторых рассмотренных выше, известных структурных типах соединений актинидов с элементами подгрупп б.

Структурный тип CuAl_2 , представленный соединениями Th_2Cu , $\text{Th}_{2\pm x}\text{Zn}$, Th_2Al , встречается только у соединений с металлами подгрупп Ib, IIb и IIIb. Он характерен для ярко выраженных интерметаллидов, хотя и гетеродесмичен.

Уплотненными гомеополярными атомными сочетаниями будут:

а) бесконечные прямолинейные цепи атомов меди, цинка или алюминия, пронизывающие кристалл в направлении оси Z ;

б) двухатомные группы Th_2 .

Структурный тип AlB_2 представлен соединениями: ThZn_2 , ThAl_2 , βUSi_2 и др.

Уплотненные атомные сочетания:

а) гексагональные (параллельно базису) плоские сетки с координационным числом 3, составленные из атомов цинка, алюминия или кремния; межатомные расстояния в сетках сильно укорочены.

Структурный тип NaZn_{13} представлен соединениями: ThBe_{13} , UBe_{13} , NpBe_{13} , PuBe_{13} . Уплотненные атомные сочетания в этом случае — квадратные четверки атомов бериллия с укороченными межатомными расстояниями.

Структурный тип MgCu_2 представлен соединениями: UAl_2 , PuAl_2 , NpAl_2 . Уплотненные атомные сочетания носят каркасный характер:

а) атомы алюминия образуют непрерывную тетраэдрическую вязь с укороченными внутри этой вязи межатомными расстояниями;

б) атомы урана, плутония или нептуния образуют сами по себе также непрерывную тетраэдрическую вязь (типа алмаза) с укороченными межатомными расстояниями;

в) УАС (а) вставлено в УАС (б), причем межатомные расстояния (а) — (б) не укорочены, а больше, чем сумма соответствующих атомных радиусов.

Многие примеры уплотненных атомных сочетаний можно найти при рассмотрении других известных и новых структурных типов, описанных нами выше.

У. АТОМНЫЕ РАДИУСЫ АКТИНИДОВ В КРИСТАЛЛАХ

Система атомных радиусов, соответствующих ионной, ковалентной и металлической связям для актинидных элементов в кристаллических соединениях, разработана В. Захариасеном [1] на основе обширных экспериментальных кристаллоструктурных данных по межатомным расстояниям. В большинстве своем эти данные детально рассмотрены нами выше в главах II и III.

Теоретические расчеты ионных, ковалентных и металлических радиусов атомов трансурановых элементов от амерция до менделевия выполнены А. Ф. Капустинским [104].

Вполне обоснованно В. Захариасен называет атомные радиусы, относящиеся к кристаллическому состоянию, «кристаллическими» радиусами атомов.

Конечно, в настоящее время существует некоторая неопределенность в отношении причисления различных кристаллических соединений к тому или иному виду межатомной связи: ионному, ковалентному (гомополярному), металлическому или вандерваальсовскому. Эта неопределенность вызвана отсутствием прямых экспериментальных методов определения эффективного числа валентных электронов, участвующих в образовании межатомной связи в тех или иных кристаллических соединениях. Однако по химическому составу соединений и по целому ряду их химических и физических свойств при сопоставлении экспериментально найденных межатомных расстояний можно выделить некоторые группы соединений, наиболее близко примыкающие к тому или иному типу химической связи между атомами. Так, галогениды, а из них особенно фториды обладают преимущественно ионным характером.

ром связи $M - F$, где M — актинидный элемент; сульфиды и некоторые кислородные соединения — ковалентной связью (например, связь $U - O$ в уранильной группе); плотноупакованные металлы и интерметаллиды — металлической связью.

Соответственно этому различают радиусы ионные, ковалентные и металлические; последние часто называют просто атомными радиусами.

ИОННЫЕ РАДИУСЫ АКТИНИДОВ

Как показал В. Захариасен [1], принятые ранее значения ионных радиусов, предложенные в известных работах В. М. Гольдшмидта (1926 г.) и Л. Полинга (1927 г.), являются неудовлетворительными, так как вычисленные по этим радиусам межионные расстояния отличаются приблизительно на $0,15 \text{ \AA}$ от экспериментально наблюдаемых. В соответствии с современными данными, В. Захариасен пересмотрел в 1954 г. величины ионных радиусов для большинства элементов (в том числе и для актинидов).

В основу были положены экспериментально определенные межатомные расстояния в соответствующих фторидах, причем в качестве стандарта было принято значение $1,33 \text{ \AA}$ для аниона фтора.

Таблица 24

Ионные радиусы элементов (\AA)

Валентность	—2		O 1,46	S 1,90	Se 2,02	Te 2,22	Po 2,30
	—1		F 1,33	Cl 1,81	Br 1,96	J 2,19	At 2,27
	+1	Li 0,68	Na 0,98	K 1,33	Rb 1,48	Cs 1,67	Fr 1,75
	+2	Be 0,30	Mg 0,65	Ca 0,94	Sr 1,10	Ba 1,29	Ra 1,37
	+3	B 0,16	Al 0,45	Sc 0,68	Y 0,88	La 1,04	Ac 1,11
	+4		Si 0,38	Ti 0,60	Zr 0,77	Ce 0,92	Th 0,99
	+5				Nb 0,67		Pa 0,90
	+6						U 0,83

В табл. 24 приведены (по В. Захариасену [1]) значения ионных радиусов элементов, валентные состояния которых отвечают ионам с электронной конфигурацией соответствующего благородного газа

Ионные радиусы лантанидов и соседних с ними элементов

Элемент	Ионный радиус, Å			
	для валентного состояния			
	1+	2+	3+	4+
Цезий	1,67	1,29		
Барий				
Лантан			1,04	
Церий			1,02	0,92
Празеодим			1,00	0,90
Неодим			0,99	
Прометий			(0,98)	
Самарий		1,11	0,97	
Европий		1,09	0,96	
Гадолиний			0,94	
Тербий			0,92	0,84
Диспрозий			0,91	
Эрбий			0,89	
Гольмий			0,87	
Тулий			0,86	
Иттербий		0,93	0,85	
Лютеций			0,84	
Гафний				0,77

Таблица 26

Ионные радиусы актинидов

Атомный номер	Элемент	Ионный радиус, Å			
		для валентного состояния			
		3+	4+	5+	6+
89	Актиний	1,11			
90	Торий	(1,08)	0,99		
91	Протактиний	(1,05)	0,96	0,90	
92	Уран	1,03	0,93	0,87	0,83
93	Нептуний	1,01	0,92	0,88	0,82
94	Плутоний	1,00	0,90	0,87	0,81
95	Америций	0,99	0,89	0,86	0,80

В табл. 25 и 26 приведены (по Захариасену [1]) значения ионных радиусов для лантанидных и актинидных элементов в различных валентных состояниях, соответственно.

Ионные радиусы для элементов от № 96 до № 102 экспериментально еще не определены.

КОВАЛЕНТНЫЕ РАДИУСЫ АКТИНИДОВ

Ковалентные радиусы не актинидных элементов даются, главным образом, Л. Полингом [91] и могут быть найдены в курсах кристаллохимии [59]. В. Захариасен [1] указал, что в настоящее время имеется еще очень мало экспериментального материала для определения надежных значений ковалентных радиусов актинидных элементов. Поэтому приводимые в табл. 27 значения ординарных ковалентных радиусов актинидных элементов, по В. Захариасену [1], могут быть со временем уточнены.

Таблица 27

Ковалентные атомные радиусы актинидов для ординарной связи

Элемент	Радиус, Å		
	для валентного состояния		
	4+	5+	6+
Торий	1,67		
Протактиний	1,64	1,52	
Уран	1,62	1,50	1,42
Нептуний	1,60	1,49	1,41
Плутоний	1,58	1,48	1,40
Америций	1,57	1,47	1,39

МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ РАДИУСЫ АКТИНИДОВ

Атомные радиусы, соответствующие металлической связи в кристаллах простых тел, даются для координационного числа 12. Если в реальных кристаллических структу-

рах координационное число ниже 12, то вводится поправка [6].

Значения металлических атомных радиусов элементов от франция до америция по В. Захариасену приведены в табл. 28.

Т а б л и ц а 28

Металлические атомные радиусы элементов
(от франция до америция)

Элемент	Металлический радиус, Å					
	для валентного состояния					
	1+	2+	3+	4+	5+	6+
Франций	2,80					
Радий		2,35				
Актиний			2,03			
Торий				1,79		
Протактиний				1,76	1,63	
Уран			1,92	1,74	1,61	1,54
Нептуний			1,89	1,72	1,60	1,52
Плутоний			1,86	1,70	1,60	1,51
Америций			1,84	1,69	1,58	1,50

В таблице выделены значения, найденные из эксперимента; остальные значения получены экстраполяцией или интерполяцией для различных валентных состояний.

VI. ДВОЙСТВЕННОСТЬ ХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ ТОРИЯ, УРАНА, НЕПТУНИЯ И ПЛУТОНИЯ

ПЕРВОНАЧАЛЬНЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ

Когда трансурановые элементы (нептуний и т. д.) еще не были открыты и изучены, то положение тория, протактиния и урана в периодической системе Менделеева не вызывало сомнения и было следующим:

Достраиваемые электронные уровни	Подгруппы элементов			
	IVa	Va	VIa	VIIa
3d	Ti	V	Cr	Mn
4d	Zr	Nb	Mo	Tc
5d	Hf	Ta	W	Re
6d	Th	Pa	U	

Высшие окислы: ThO_2 , Pa_2O_5 и UO_3 вполне соответствовали нахождению тория в подгруппе IVa, протактиния — в подгруппе Va и урана — в подгруппе VIa. Таким образом, формально торий считался химическим аналогом гафния, циркония и титана, протактиний — аналогом тантала, ниобия и ванадия, уран — аналогом вольфрама, молибдена и хрома. В соответствии с этим принималось, что, если у атомов гафния, тантала и вольфрама идет достройка электронного уровня 5d, то у атомов тория, протактиния и урана происходит заполнение электронного уровня 6d. Таким образом, в согласии с этой теорией, торий, протактиний и уран могли бы условно называться «6d-элементами».

С другой стороны, уже со времени открытия и изучения свойств семейства редкоземельных элементов была хорошо известна аналогия четырехвалентных церия и празеодима с торием. Химическое своеобразие редкоземельных элементов было теоретически объяснено Н. Бором [92] с точки зрения электронного строения атома, а именно — заполнения электронного уровня $4f$. Впоследствии эта теория была подтверждена многочисленными спектроскопическими, магнитными, химическими, кристаллохимическими и другими экспериментальными доказательствами. В. М. Гольдшmidt [93] в соответствии с этим называл элементы от лантана до лютеция «лантанидами». Краткое «электронное» название лантанидов будет, следовательно, « $4f$ -элементы».

При разработке электронной структуры атомов химических элементов в обоснование периодической системы по Бору—Томсону, Н. Бор [94] еще в 1923 г. предсказал возможность заполнения электронами уровня $5f$ у элементов, находящихся в конце периодической системы. Действительно, как вскоре выяснилось, имелись некоторые кристаллохимические указания о справедливости этой идеи. Например, В. М. Гольдшmidt [95] указывал на изоморфизм структур ThO_2 и UO_2 и уменьшение атомного радиуса металла при переходе к UO_2 , что можно было отнести за счет « $5f$ -сжатия» при поступлении электронов в $5f$ -уровень, аналогично «лантанидному сжатию» или, иначе « $4f$ -сжатию», ранее открытому также В. М. Гольдшmidtом [93].

Однако, начало таких « $5f$ -элементов», т. е. тот элемент, у которого окажется первый электрон в $5f$ -оболочке, не мог быть предсказан точно на основе теории Н. Бора, так как этому мешали эффекты экранирования и слабости связи электронов в $5f$ -оболочке [96]. В. М. Гольдшmidt [95б] полагал, что первый $5f$ -электрон появляется у протактиния и, следовательно, родоначальником ряда « $5f$ -элементов» является торий, в соответствии с чем им впервые был предложен термин «ториды» для « $5f$ -элементов», по аналогии с «лантанидами» для « $4f$ -элементов». Вместе с тем В. М. Гольдшmidt допускал, что появление первого « $5f$ -электрона» могло бы иметь место и не обязательно у протактиния, но также и у других соседних с торием элементов, или даже среди трансурановых элементов. Для таких

случаев В. М. Гольдшмидт зарезервировал также следующие названия: «актиниды», «протактиниды» и «ураниды». Как известно, термин «актиниды» получил сейчас широкое распространение.

«5f-ЭЛЕМЕНТЫ»

1. «Актинидная» гипотеза

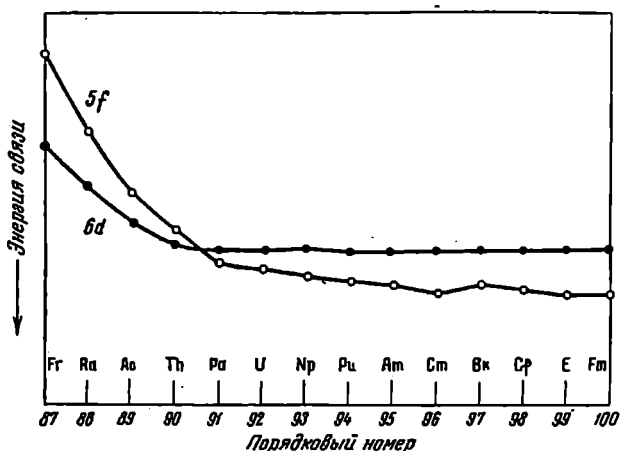
Уже после того, как в 1940 г. Макмилланом и Абельсоном был открыт и изучен первый трансурановый элемент № 93 — нептуний [97], стала ясной реальность догадок о существовании семейства «5f-элементов», аналогичного лантанидам. Если бы торий, протактиний, уран и все трансурановые элементы являлись по своей электронной структуре «6d-элементами», то следующий за ураном элемент — нептуний должен был бы быть химическим аналогом рения. В действительности по своим химическим свойствам нептуний сильно напоминал уран и совсем не был похож на рений. Макмиллан и Абельсон считали, что родоначальником этого нового семейства «5f-элементов» является уран, и все последующие за ним элементы предложили называть «уранидами».

В 1942 г. при изучении плутония и нептуния Сиборг и Валь [98] высказали предположение, что родоначальным, или «нулевым» элементом 5f-серии является или актиний, или торий. История развития последующих представлений в этой области очень хорошо обрисована в обзорной статье Сиборга [99], там же даются многочисленные литературные ссылки на оригинальные источники.

Детальное рассмотрение химических, спектроскопических, магнитных и кристаллографических свойств элементов от актиния до калифорния привело Сиборга [99] к выводу, что наиболее вероятным родоначальником семейства «5f-элементов» является актиний и что все это семейство следует называть «актинидным», хотя это и не означает, что первый 5f-электрон должен обязательно быть у тория.

Слияние и размазанность электронных уровней 5f и 6d характерны для последовательного ряда атомов трансактиниевых элементов, как это схематически показано на фиг. 39, по Сиборгу [99].

Кривые энергии связи электронов в уровнях $5f$ и $6d$ в зависимости от порядкового номера элемента (фиг. 39)



Фиг. 39. Качественное представление энергии связи $5f$ - и $6d$ -электронов у тяжелых элементов по Г. Сиборгу.

носят, конечно, сугубо качественный характер, но их принципиальная правильность подтверждается всеми современными опытными и теоретическими результатами. Энергия перехода электронов между уровнями $5f$ и $6d$ ока-

Электронные конфигурации атомов (Сверх структур

Порядко- вый номер	Элемент	Электронная конфигурация
57	Лантан	$5d6s^2$
58	Церий	$4f^36s^2$
59	Празеодим	$4f^36s^2$
60	Неодим	$4f^46s^2$
61	Прометий	$4f^56s^2$
62	Самарий	$4f^66s^2$
63	Европий	$4f^76s^2$
64	Гадолиний	$4f^75d6s^2$
65	Тербий	$4f^96s^2$
66	Диспрозий	$4f^{10}6s^2$

зывается сопоставимой с энергией химической связи, что может обеспечить одновременное участие 5f- и 6d-электронов в образовании химической связи в соответствующих соединениях. При этом электронная структура атомов трансактиниевых элементов может изменяться от соединения к соединению и в сильной степени зависит от температуры и других факторов, определяющих физическое состояние соединений. Наглядным примером этому, как мы уже это отмечали в главе III, является поразительное богатство и разнообразие полиморфных форм урана, нептуния и плутония.

Таким образом, как это отмечается и у Сиборга [99], для характеристики трансактиниевых элементов с точки зрения их электронной структуры, правильнее говорить не о строго «5f-элементах», а об элементах «о б л а с т и 5f — 6d».

Наличие такой «области 5f — 6d» обеспечивает актинидам значительно большее разнообразие устойчивых валентных состояний по сравнению с лантанидами, у которых уровни 4f и 5d более дифференцированы. Обычно у каждого из лантанидных элементов не бывает больше двух валентных состояний: +3 и +4 или +3 и +2. У актинидов же, как это видно из анализа стехиометрических соотношений в окислах, сульфидах и галогенидах (см. таблицы 21, 22 и 23), каждый элемент после тория имеет

Т а б л и ц а 29

«газообразных» актинидов и лантанидов
ксенона и радона)

Порядковый номер	Элемент	Электронная конфигурация
89	Актиний	6d7s ²
90	Торий	6d ² 7s ² или 5f6d7s ²
91	Протактиний	5f ² 6d7s ² или 5f6d ² 7s ²
92	Уран	5f ³ 6d7s ²
93	Нептуний	5f ⁴ 7s ² или 5f ⁴ 6d7s ²
94	Плутоний	5f ⁶ 7s ² или 5f ⁶ 6d7s ²
95	Америций	5f ⁷ 7s ²
96	Кюрий	5f ⁷ 6d7s ²
97	Берклий	5f ⁹ 7s ²
98	Калифорний	5f ¹⁰ 7s ²

по четыре полноценных валентных состояния: +3, +4, +5 и +6, и, кроме того, субвалентное состояние +2 в монооксидах, а также «непонятные» дробные валентности в таких соединениях, как например, фториды U_2F_9 и U_4F_{17} .

Предполагаемые электронные конфигурации (сверх структур радона и ксенона) для атомов «газообразных» актинидов и лантанидов приведены в табл. 29, по Сиборгу [99].

Следует отметить заключение Сиборга [99] о том, что «хотя до настоящего времени сделано много интересных и проницательных предположений, электронную структуру и место в периодической таблице для этих (5f,—Е. М.) элементов нельзя рассматривать твердо установленными».

2. «Торидная» гипотеза

В. Захариасен [1] считает, что родоначальным, или нулевым элементом 5f-серии является не актиний, а торий, как это предполагал в свое время В. М. Гольдшmidt [956]. В соответствии с этим «5f-элементы» следует называть «торидами».

Действительно, устойчивого трехвалентного состояния для тория и протактиния не известно, и нет никаких оснований считать, что первый 5f-электрон имеется у тория согласно «актинидной» гипотезы. Устойчивым для тория является четырехвалентное состояние. И торий, и протактиний по своим химическим свойствам очень мало похожи на трехвалентный актиний, и поэтому никак не могут, по мнению Захариасена, считаться актинидами.

С другой стороны, если рассматривать всю группу «5f-элементов» в целом и сравнивать ее с группой «4f-элементов», то бросается в глаза общее повышение валентности у первых представителей по сравнению с последними, как это можно видеть из нижеследующей табл. 30 валентностей «4f-» и «5f-элементов» (по В. Захариасену).

Таким образом, «средняя» валентность у 5f-элементов колеблется около значения 4, в полном согласии с «торидной» гипотезой Гольдшmidtа — Захариасена, в то время как для лантанидов «средняя» и характерная валентность равняется 3.

Валентные состояния «5f-элементов» и «4f-элементов»

«5f-элементы»	Валентность	«4f-элементы»	Валентность
Активный	3	Лантан	3
Торий	4	Церий	3, 4
Протактиний	4, 5	Празеодим	3, 4
Уран	6, 4, 3, 5	Неодим	3
Нептуний	4, 3, 6, 5	Прометий	
Плутоний	4, 3, 6, 5	Самарий	3, 2
Америций	3, 4, 6, 5	Европий	2, 3

3. «5f-сжатие»

Мы уже упоминали выше, что В. М. Гольдшмидт [95], исходя из наличия изоморфизма между ThO_2 и UO_2 и уменьшения атомного радиуса U по сравнению с Th, впервые высказался о возможности существования «5f-сжатия», аналогичного «4f-сжатию» у лантанидов. Благодаря обширным кристаллохимическим исследованиям В. Захарасена существование «5f-сжатия» было окончательно подтверждено. Ряд двуокисей, начатый Гольдшмидтом, был продолжен Захарасеном [1], и теперь он выглядит так:

Таблица 31

Размеры ребра элементарной ячейки MeO_2 , кубической структуры флюоритового типа (Å)

MeO_2	a	MeO_2	a
ThO_2	$5,597 \pm 0,001$	NpO_2	$5,436 \pm 0,001$
PaO_2	$5,507 \pm 0,002$	PuO_2	$5,397 \pm 0,001$
UO_2	$5,468 \pm 0,001$	AmO_2	$5,388 \pm 0,003$

Это явление, когда несмотря на увеличение числа электронов в атоме с ростом атомного номера элементов,

происходит монотонное уменьшение межатомных расстояний в изоструктурных соединениях «5f-элементов», получило название «5f-сжатия». Формально, оно совершенно аналогично лантанидному «4f-сжатию» и объясняется последовательным вступлением электронов в 5f-оболочку атомов с увеличением атомного номера элементов.

Другие ряды изоструктурных соединений «5f-элементов», иллюстрирующие «5f-сжатие», можно найти при анализе кристаллохимических данных главы IV. Особенно наглядно «5f-сжатие» иллюстрируется уменьшением значений ионных, ковалентных и металлических атомных радиусов «5f-элементов» для идентичных валентных состояний, как это можно видеть из таблиц 26, 27 и 28.

Лантанидное сжатие «4f-элементов» иллюстрируется ионными радиусами, приведенными в табл. 25.

Как указывает В. Захариасен [1], «чрезвычайно близкое сходство в структуре и межатомных расстояниях у соединений «5f-элементов» нельзя объяснить ничем другим, кроме идентичности конфигурации электронов связи и, соответственно этому, нахождением дополнительных внешних электронов, не участвующих в связи, в 5f-оболочке». Изоструктурность химически родственных соединений объясняется изоэлектронной конфигурацией межатомных связей.

Таким образом, образование рядов изоструктурных соединений и наличие эффекта «5f-сжатия» являются кристаллохимическими доказательствами существования 5f-электронов у «актинидных» (или «торидных») элементов.

СХОДСТВО «5f-ЭЛЕМЕНТОВ» С ЭЛЕМЕНТАМИ ПОДГРУПП IVa, Va и VIa

В настоящее время наиболее широкое распространение получила трактовка тория, протактиния, урана и трансуранидов как «5f-элементов». В более конкретной трактовке Сиборга, как мы видели выше, нулевым элементом 5f-серии считается актиний, и поэтому все «5f-элементы» получили название «актиниды». Термин «актиниды» стал уже настолько распространенным, что, несмотря на его сомнительную полноценность, приходится им пользоваться. Термин «ториды», предложенный Захариасеном, менее употребителен.

Этот успех «5f-теорий», созданной крупными авторитетами Г. Сиборга, В. Захарьасена и др. (несмотря на некоторые их расхождения в деталях), завуалировал несомненное сходство актинидов с «d-элементами» переходных подгрупп IVa (титан, цирконий, гафний), Va (ванадий, ниобий, тантал) и VIa (хром, молибден, вольфрам), что, наряду с широким употреблением термина «актиниды», привело к почти полному забвению и игнорированию уже давно установленного сходства тория, протактиния и урана с элементами подгрупп IVa, Va и VIa, которые будем, ради сокращения, называть в дальнейшем «IVa, Va, VIa-элементами». Между тем, нет никаких оснований забывать это сходство.

Несмотря на то, что наличие 5f-электронов у трансактиниевых элементов является в настоящее время доказанным, нельзя игнорировать сходство этих элементов с «IVa, Va, VIa-элементами» и считать трансактиниевые элементы только «5f-элементами». Этому противоречит многочисленный экспериментальный материал, подтверждающий наличие кристаллохимических аналогий между актинидными соединениями с одной стороны, и соединениями «IVa, Va, VIa-элементов» — с другой.

В действительности, как мы увидим ниже, сходство этих групп элементов между собой настолько глубоко, что имеются все основания считать трансактиниевые элементы не только «5f-элементами», но также одновременно и «6d-элементами». Качественно этот дуализм химической природы трансактиниевых элементов хорошо объясняется близостью энергетических состояний их 5f- и 6d-электронов, как это схематически представлено на фиг. 39 (см. выше, стр. 120).

Перейдем к рассмотрению кристаллохимических аналогий у соединений актинидных, лантанидных и «IVa, Va, VIa-элементов».

В табл. 32 дана сводка изоструктурных соединений, образуемых актинидными, лантанидными и «IVa, Va, VIa-элементами» в различных группах соединений, начиная от галогенидов и гидридов, через окислы и сульфиды, через нитриды, карбиды, силициды и бориды — к интерметаллидам. Эта сводка далеко не полна, так как многие из химических систем и соединений, могущих быть привлеченными к рассмотрению, еще не открыты, не ис-

Изоструктурные соединения актинидных, лантанидных и «IVa, Va, VIa-элементов»

Тип соединений	Тип структуры	Актинидные соединения	IVa, Va, VIa-соединения	Лантанидные соединения
Галогениды	ZrF ₄	ThF ₄ ; UF ₄ ; NpF ₄ ; PuF ₄	ZrF ₄ ; HfF ₄	CeF ₄
	LaF ₃	AcF ₃ ; UF ₃ ; NpF ₃ ; PuF ₃ ; AmF ₃		LaF ₃ ; CeF ₃ ; PrF ₃ ; NdF ₃ ; SmF ₃
	UCl ₃	UCl ₃ ; AcCl ₃ ; NpCl ₃ ; PuCl ₃ ; AmCl ₃ ; UBr ₃ ; AcBr ₃ ; NpBr ₃		LaCl ₃ ; CeCl ₃ ; PrCl ₃ ; NdCl ₃ ; LaBr ₃ ; CeBr ₃ ; PrBr ₃
	ThD ₂	ThH ₂ ; ThD ₂	ZrH ₂ ; ZrD ₂	
Оксиды, сульфиды, селениды и теллуриды	NaCl	UO; PaO; NpO; PuO; AmO; ThS; US; PuS; ThSe; USe; UTe; PuTe	TiO _{0,6-1,25} ; VO; NbO	CeS; EuS; EuSe; EuTe; YbSe; YbTe
	La ₂ O ₃	Pu ₂ O ₃ ; Ac ₂ O ₃		La ₂ O ₃ ; Ce ₂ O ₃ ; Pr ₂ O ₃ ; Nd ₂ O ₃
	CaF ₂	PaO ₂ ; NpO ₂ ; PuO ₂ ; AmO ₂ ; ThO ₂ ; UO ₂	ZrO ₂ ; HfO ₂	CeO ₂ ; PrO ₂

Т а б л и ц а 32 (продолжение)

Тип соединений	Тип структуры	Активные соединения	IVa, Va, VIA-соединения	Лантанидные соединения
Оксиды, сульфиды, селениды и теллуриды	$\gamma\text{Nb}_2\text{O}_5$	$\gamma\text{U}_2\text{O}_5$; Pa_2O_5 ; $\alpha\text{U}_3\text{O}_8$	$\gamma\text{Nb}_2\text{O}_5$; Ta_2O_5	
	Th_3P_4	Pu_2S_3 — Pu_3S_4		Ce_2S_3 — Ce_3S_4
Нитриды, фосфиды, арсениды и селениды	NaCl	ThN; UN; PuN; NpN; $\text{ThP}_{0,75}$; UP; PuP; ThAs; UAs; PuAs; USB; UBi; PuBi	ZrN; $\gamma\text{VN}_{0,7 \rightarrow 1,0}$; NbN; γCrN ; WN; $\text{Ti}_{0,42 \rightarrow 1,16}\text{N}$	LaN; CeN; PrN; NdN; GdN; LaP; CeP; PrP; NdP; LaAs; CeAs; PrAs; NdAs; LaSb; LaBi; CeBi; CeSb; PrSb; PrBi
Карбиды, силициды и т. п.	NaCl	ThC; UC; PuC; NpC	TiC; VC	
	CaC_2	UC_2		LaC_2 ; CeC_2 ; PrC_2 ; NdC_2 ; SmC_2
	FeB	USi; PuSi	ZrSi	
	αThSi_2	αThSi_2 ; αUSi_2 ; NpSi ₂ ; PuGe ₂		LaSi_2 ; CeSi_2 ; PrSi_2 ; NdSi_2 ; SmSi_2 ; PrGe_2
	CaPb_3	USi ₈ ; UGe ₈ ; USn ₃ ; UPb ₃ ; ThPb_3 ; PuGe ₃ ; PuSn ₃ ; PuPb ₈		CePb ₃ ; CeSn ₃ ; LaPb ₃ ; LaSn ₃ ; PrPb ₃ ; PrSn ₃

Таблица 32 (продолжение)

Тип соединений	Тип структуры	Актинидные соединения	IVa, Va, VIa-соединения	Лантанидные соединения
Бориды, алканиды и т. п.	AlB ₂	UB ₂ ; UGa ₃ ; ThAl ₂	ZrB ₂ ; NbB ₂ ; TaB ₂ ; MoB ₂ ; TiB ₂ ; VB ₂ ; CrB ₂	LaGa ₂ ; CeGa ₂ ; PrGa ₂
	UB ₄	ThB ₄ ; UB ₄		CeB ₄
	CaB ₆	ThB ₆		LaB ₆ ; CeB ₆ ; NdB ₆ и т. п.
	MgCu ₂	UAl ₂ ; PuAl ₂ ; NpAl ₂		CeAl ₂ ; LaAl ₂
	BaAl ₄	UAl ₄		LaAl ₄ ; CeAl ₄
Интерметаллиды подгруппы IIb и Ib	NaZn ₁₃	ThBe ₁₃ ; UBe ₁₃ ; PuBe ₁₃ ; NpBe ₁₃	ZrBe ₁₃	CeBe ₁₃
	AlB ₂	ThZn ₂ ; UHg ₂	ZrBe ₂	
		Расслаивание в системе U—Ag	Расслаивание в системах W—Ag; Cr—Ag	
Интерметаллиды подгруппы VIIa и VIIb	ThMn ₁₂	ThMn ₁₃	CrBe ₁₂ ; VBe ₁₂ ; NbBe ₁₂ ; MoBe ₁₂	
	MgZn ₂	ThMn ₂ ; PuOs ₂ ; UNi ₂	WFe ₂ TiFe ₂ ; TiMn ₂ ; ZrMn ₂ ; ZrRe ₂ ; ZrOs ₂ ; TaMn ₂ ; TaFe ₂ ; NbMn ₂	
	MgCu ₂	UMn ₂ ; PuMn ₂ ; PuFe ₂ ; UFe ₂ ; UOs ₂ ; PuCo ₂ ; UCo ₂ ; PuNi ₂ ; UIr ₂	αTiCo ₂ ; ZrFe ₂ ; ZrCo ₂ ; NbCo ₂ ; TaCo ₂	CeCo ₂ ; CeNi ₂ ; LaNi ₂ ; PrNi ₂ ; CeFe ₂ ; CePt ₂

Тип соединения	Тип структуры	Активные соединения	IVa, Va, VIa-соединения	Лантанидные соединения
Интерметал- лы под- груп VIIa и VII	CaZn ₆	ThFe ₆ ; ThCo ₆ ; ThNi ₆ ; PuNi ₅		LaNi ₅ ; CeCo ₅ ; CeNi ₅ ; P.Ni ₂
Непрерывные ряды твердых растворов				
αf		γU-βTi; γU-βZr; γU-Nb; γU-40ат %Mo; βTh-βZr; βTh-βHf	βTi-V; βTi-Mo; βTi-Nb; Mo-W; Mo-Cr; W-Ta; Nb-Ta; Nb-W; Mo; Nb-W; Ta-Mo	
		Th-Ti; Th-V; Th-Nb; U-V; Pu-V; U-Ta; Th-Cr; U-Cr; Pu-Cr; Th-W; U-W		
Эвтектические и перитектические системы				
Упорядочивающиеся фазы				
		U ₂ Ti; δ(U-Zr); γ(U-Mo)		
Аналогия с βU				
βU	βU		σ(Cr-Fe); (V-Ni) σ(Cr-Mn); (V-Mn) σ(V-Fe); (V-Co) σ(Mo-Re); (W-Re) σ(V-Ni); (Cr-Co)	

Системы с элементами подгруп IVa, Va, VIa

следованы или же не изучены кристаллохимически. В особенности это касается лантанидов, хотя химия переходных «IVa, Va, VIa-элементов» и актинидов также еще далека от полной разработки. Можно надеяться, что по мере накопления экспериментального материала табл. 32 будет пополнена новыми примерами, иллюстрирующими дальнейшее кристаллохимическое сходство соединений актинидов, лантанидов и «IVa, Va, VIa-элементов».

Из табл. 32 видно, что четырехвалентные галогениды — фториды тория, урана, нептуния и плутония изоструктурны между собой и в то же время изоструктурны как с «IVa, Va, VIa-соединениями» (ZrF_4 , HfF_4), так и с лантанидным соединением CeF_4 . Все эти соединения обладают моноклинной структурой типа ZrF_4 [67] с очень близкими значениями постоянных решетки, угла β и одинаковыми атомными параметрами, что указывает на аналогичность природы химической связи у тетрафторидов актинидов, лантанидов и «IVa, Va, VIa-элементов».

Для трехвалентных галогенидов актинидных и лантанидных элементов, кристаллизующихся в структурных типах LaF_3 или UCl_3 , наблюдается полная изоструктурность, как это видно из табл. 32. Трехвалентные галогениды «IVa, Va, VIa-элементов» еще очень плохо изучены.

В группе гидридов наблюдается полная кристаллохимическая аналогия между дигидридами (дидейтеридами) тория и циркония, обладающими одинаковой структурой типа ThD_2 , рассмотренной нами выше (см. стр. 97). Плохая экспериментальная изученность гидридов вообще и особенно гидридов лантанидных элементов не позволяет делать дальнейших сравнений.

Переходя к группе окислов, сульфидов и других халькогенидов, мы видим из табл. 32 дальнейшие примеры кристаллохимической аналогии между соединениями актинидных, лантанидных и «IVa, Va, VIa-элементов», хотя здесь опять полной картине сравнения мешает плохая изученность в особенности полумоторных окислов и сульфидов «IVa, Va, VIa-элементов».

Четырехвалентные окислы ThO_2 , UO_2 , ZrO_2 и CeO_2 , обладающие структурой флюоритового типа, не только изоструктурны, но также и изоморфны друг другу, поскольку образуют между собой непрерывные ряды или

очень широкие области твердых растворов [103]. Этот факт является несомненным кристаллохимическим доказательством близкого химического родства указанных окислов тория, урана, циркония и церия.

Особенно характерна в этой группе соединений изоструктурность высших, «пятивалентных» окислов урана и протактиния с соответствующими окислами ниобия и тантала [1, 100]. Аналогичных окислов у лантанидов, по-видимому, не существует, так как их валентность не превышает +4.

В своих высших окислах уран и трансураниды — шестивалентны и, возможно, восьмивалентны (в настоящее время известны только гидраты, отвечающие восьмивалентному состоянию), но эти окислы кристаллохимически не изучены. Известны по крайней мере четыре кристаллических модификации UO_3 — α , β , γ и δ , из которых только для αUO_3 определено расположение атомов (см. выше стр. 96). Однако αUO_3 не оказался изоструктурным ни с одной из известных трехокисей металлов подгрупп IVa, Va и VIa. Химия высших окислов актинидных и «IVa, Va, VIa-элементов» очень сложна и в настоящее время почти совсем не изучена. Можно надеяться, что когда кристаллическая структура β , γ и δUO_3 будет определена, а полиморфизм и химический состав высших окислов металлов подгрупп IVa, Va и VIa будут детально изучены, то будут найдены дальнейшие примеры кристаллохимической «изоструктурной аналогии» между актинидными и «IVa, Va, VIa-элементами».

Тем не менее, хотя в настоящее время и отсутствуют также примеры «изоструктурных аналогий», все же можно вполне определенно утверждать наличие «стехиометрической аналогии» между высшими окислами актинидных и «IVa, Va, VIa-элементов», но не лантанидных элементов. Действительно, по аналогии с UO_3 существуют WO_3 , MoO_3 , CrO_3 , в то время как трехокиси лантанидов не образуются.

В группах нитридов, карбидов и боридов продолжаются дальнейшие изоструктурные аналогии между актинидными соединениями, с одной стороны, и лантанидными и «IVa, Va, VIa-соединениями» — с другой. В этих группах соединений аналогия между актинидными и лантанидными соединениями выглядит более яркой, нежели чем между актинидными и «IVa, Va, VIa-соединениями».

Наложение гомеопольярной (ковалентной) и металлической межатомных связей в соединениях по мере уменьшения номера подгруппы элементов периодической системы приводит ко все большему уменьшению роли разнотипных ионных связей и все большему затупевыванию «нормальных» валентностей атомов в соединениях. Этот эффект достигает наибольшего значения в интерметаллических соединениях, или интерметаллидах, где эффективные валентности атомов в большинстве случаев остаются еще неизвестными.

Однако это не мешает проведению дальнейших кристаллохимических параллелей между актинидными, лантанидными и «IVa, Va, VIa-соединениями» в группах интерметаллидов, где имеется несколько весьма убедительных примеров родственности между актинидами и «IVa, Va, VIa-элементами». Когда валентность атомов в металлах и интерметаллидах получит свою количественную трактовку, станут ясными причины «двойной родственности» актинидов с лантанидами и «IVa, Va, VIa-элементами», качественная картина которой представляется несомненной уже в настоящее время.

Из табл. 32 видно, что среди интерметаллидов, кристаллизующихся в структурных типах AlB_2 , $NaZn_{13}$, $ThMn_{12}$, $MgZn_2$, $MgCu_2$ и $CaZn_5$ встречаются как представители актинидных соединений, так и «IVa, Va, VIa-соединений» и лантанидных соединений. В этом отношении интерметаллиды, следовательно, продолжают «изоструктурные аналогии», установленные выше для неметаллических и полуметаллических соединений рассматриваемых элементов.

Здесь уместно ввести также еще один вид аналогии — «анalogии по характеру взаимодействия». Характерным для выяснения химической родственности данных элементов является не только образование изоструктурных соединений, но также и такие физико-химические эффекты как расслаивание, т. е. несмешиваемость металлов в жидком, расплавленном состоянии. В этом отношении расслаивание, имеющее место в системе $U - Ag$, имеет, по видимому, те же пока еще неясные химические причины, какие обуславливают также расслаивание в системах серебра с «VIa-элементами», а именно: $W - Ag$ и $Cr - Ag$ [101].

Наиболее убедительным доказательством родственности актинидных элементов и прежде всего тория и урана с «IVa, Va, VIa-элементами» является образование изоморфных непрерывных или широких рядов твердых растворов β Th и γ U с кубическими объемно-центрированными металлами подгрупп IVa, Va, VIa, а именно с β Ti, β Zr, β Nb и Mo. Примеры даны в табл. 32, где указаны также системы с неограниченной взаимной растворимостью в твердом состоянии между собственно «IVa, Va, VIa-элементами».

Подобного рода изоморфизм не найден в системах «актиниды — лантаниды», где, наоборот, согласно табл. 7, имеет место расслаивание в жидком состоянии и несмешиваемость в твердом состоянии.

Непрерывные ряды жидких расплавленных растворов, образующих при застывании эвтектические или перитектические смеси, найдены, как это видно из табл. 32, в системах: торий — титан, торий — ванадий, торий — хром, торий — ниобий, торий — вольфрам, уран — ванадий, уран — тантал, уран — хром, уран — вольфрам, плутоний — ванадий, плутоний — хром, уран — молибден. В этих системах часто образуются также значительные области ограниченных твердых растворов металлов IVa, Va, VIa-подгрупп, главным образом в γ U и β Th, и значительно меньше — в α U, β U и α Th. Например, в γ U растворяется ванадий в количестве около 10 атомн. % и молибден — свыше 40 атомн. % [20, 62].

При длительных низкотемпературных отжигах твердых растворов «IVa, Va, VIa-элементов» в уране иногда происходит переход из неупорядоченного распределения атомов в упорядоченное расположение, и образуются так называемые «упорядочивающиеся фазы». В табл. 32 приведено три твердо установленных примера упорядочивающихся фаз, а именно: U_2Ti ; $\delta(U - Zr)$ и $\gamma'(U - Mo)$. Данные о кристаллической структуре этих фаз, рассмотренные нами выше (см. стр. 50—51), хотя еще и не окончательные, но с несомненностью говорят об их «упорядочивающейся» природе. При этом во всех трех случаях упорядочивание атомов в кристаллической решетке сопровождается изменением симметрии.

Аналогичные процессы перехода «порядок \rightleftharpoons беспорядок» в расположении атомов протекают, как известно,

во многих системах родственных металлов, в которых образуются непрерывные или очень широкие области твердых растворов, например золото — медь, медь — платина, железо — хром и т. п.

Как уже отмечалось (см. стр. 48), образование непрерывных областей твердых растворов и процессы упорядочивания атомов, имеющие место в этих твердых растворах при пониженных температурах, являются характерными для элементов, находящихся в одной и той же подгруппе периодической системы, или весьма химически близко родственных элементов. Из табл. 32 видно, что «IVa, Va, VIa-элементы» весьма склонны образовывать между собой непрерывные ряды твердых растворов точно так же, как и с γ -ураном и с β -торием.

Все эти «изоморфные аналогии» являются новым дальнейшим кристаллохимическим и физико-химическим подтверждением близкой химической родственности актинидных элементов, в особенности — тория и урана, с «IVa, Va, VIa-элементами».

Весьма интересным кристаллохимическим фактом, также указывающим на химическое родство актинидов с «IVa, Va, VIa-элементами», является изоструктурность β -урана с σ -фазами [102] таких систем, у которых одним обязательным компонентом является «IVa, Va, VIa-элемент», а другим элемент VIII группы периодической системы. Примеры этих фаз приведены в табл. 32.

Все приведенные выше факты указывают на несомненное, хотя, может быть, еще и недостаточно объясненное, химическое сходство между актинидными и «IVa, Va, VIa-элементами», игнорировать которое нельзя.

Сходство актинидов с лантанидами бесспорно и хорошо обосновано в настоящее время.

Все это говорит о двойственности химической природы актинидных элементов, похожих одновременно и на лантаниды и на «IVa, Va, VIa-элементы», а также указывает на недостаточную полноценность термина «актиниды» в применении к трансактиниевым элементам.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Захариасен. «Кристаллохимия 5f-элементов» В кн.: «Актиниды», под. ред. Г. Сяборга и Дж. Каца. Перевод с англ., М., ИЛ, 1955, стр. 623—646.
2. P. Chiotti. J. Electrochem. Soc., 101, No 11, 567 (1954).
3. F. G. Foot. Physical Metallurgy of Uranium. Intern. Conf. on the peaceful uses of atomic energy. Rep. No 555, USA, Geneva, 1955.
4. C. W. Jacob a. B. E. Warren. J. Amer. Chem. Soc., 59, 2588 (1937).
5. J. S. Lukesh. Acta cryst., 2, No 6, 420 (1949).
6. L. Pauling. J. Amer. Chem. Soc., 69, 542 (1947).
7. C. W. Tucker. Acta cryst., 4, 425 (1951); 5, 395 (1952).
8. J. Thewlis. Acta cryst., 5, 790 (1952).
9. C. W. Tucker a. P. Senio. Acta cryst., 6, 753 (1953); 7, No 11, 752 (1954).
10. J. Thewlis a. H. Steeple. Acta cryst., 7, No 4, 323 (1954).
- 10a. C. W. Tucker, P. Senio, J. Thewlis a. H. Steeple. Acta cryst., 9, No 4 (1956).
11. International-Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen, Erster Band. Berlin, 1935.
12. McLennan a. McKay. Trans. Roy. Soc. Canada, (3), 24, 1 (1930).
13. A. S. Wilson a. R. E. Rundle. Acta cryst., 2, № 2, 126 (1949).
14. J. Thewlis. Nature, 168, 198 (1951).
15. W. H. Zachariassen. Acta cryst., 5, No 5, 660 (1952).
16. Е. С. Макаров. ДАН СССР, 59, № 5 (1948).
17. E. R. Jette. J. Chem. Phys., 23, No 2, 365 (1955).
18. W. H. Zachariassen a. F. H. Ellinger. Acta cryst., 8, No 7, 431 (1955).
19. O. N. Carlson, P. Chiotti, G. Murphy a. oth. The metallurgy of thorium and its alloys. Intern. Conf. on the peaceful uses of atomic energy. Rep. No 556. U. S. A., Geneva, 1955.
20. H. A. Saller a. T. A. Rough. The alloys of uranium. Ibid., Rep. No 558, U. S. A. (Русский перевод в серии: «Доклады иностранных ученых на международной конференции по мирному использованию атомной энергии» Выпуск: «Металлур-

гии ядерной энергетики и действие облучения на материалы». М., Изд-во литературы по черной и цветной металлургии, 1956, стр. 220—241).

21. A. S. Coffinberry a. F. H. Ellinger. Ibid., Rep. No 826. U. S. A.
22. A. G. Knapton. Acta cryst., 7, No 5, 457 (1954).
M. C. Udy a. F. W. Boulger. J. of Metals, 6, No 2, (Sect. 2), 207 (1954).
23. H. A. Saller. «Uranium and its alloys». В кн.: «Reactor Handbook. Materials: General Properties». United States Atomic Energy Comiss., McGraw-Hill Book Co., 1955, 383—436.
24. M. H. Mueller. Acta cryst., 8, No 12, 849 (1955).
25. C. W. Tucker. J. Inst. of Metals, 78, 760 (1950—1951).
26. J. V. Florio, R. E. Rundle a. A. J. Snow. Acta cryst., 5, No 4, 449 (1952).
27. N. C. Baenziger, R. E. Rundle, A. J. Snow a. A. S. Wilson. Acta cryst., 3, 34 (1950).
28. J. V. Florio, N. C. Baenziger a. R. E. Rundle. Acta cryst., 9, No 4, 367 (1956).
29. T. J. Heal a. C. J. Williams. Acta cryst., 8, No 8, 494 (1955).
30. J. R. Murray. J. Inst. of Metals, 84, 91 (1955—1956).
31. J. D. Grogan, R. J. Pleasance a. B. E. Williams. J. Inst. of Metals, 82, 141—147 (1953—1954).
32. R. W. Buzzard a. J. J. Park. J. Res. Nation. Bur. Stand., 53, No 5, 291 (1954).
33. W. C. Kochler, J. Singer a. A. Coffinberry. Acta cryst., 5, No 3, 394 (1952).
34. O. J. C. Runnals. Acta cryst., 7, No 2, 222 (1954).
35. Е. С. Макаров, и Л. С. Гудков, Кристаллография, 1, № 6, 650 (1956).
36. Е. С. Макаров и С. И. Виноградов. Кристаллография, 1, № 6, 634 (1956).
37. R. E. Rundle a. A. S. Wilson. Acta cryst., 2, 148 (1949).
38. A. Zalkin a. D. H. Templeton. Acta cryst., 6, No 3, 269 (1953).
39. R. Kiessling. Acta chem. Scand., 4, 209 (1950).
40. J. Meyer a. F. Kasper. Z. anorg. allg. Chem., 155, 49 (1926).
41. P. B. Braun a. J. H. N. van Vucht. Acta cryst., 8, No 2, 117 (1955); No 4, 246 (1955); A. F. Anderson a. J. A. Goedekoop. Ibid., 118; J. R. Murray. J. Inst. of Metals, 84, 91 (1955—1956).
42. P. Gordon a. A. K. Kaufman. J. of Metals, 188, 182 (1950).
43. B. R. T. Frost a. J. T. Maskrey. J. Inst. of Metals, 82, No 4, 171 (1953).
44. B. S. Borie. Trans. Amer. Inst. Mining Eng., 191, 800 (1951).
45. O. J. C. Runnals. J. of Metals, 5, No 11, 1460 (1953).
46. Е. С. Макаров и В. А. Левдик. Кристаллография, 1, No 6 644 (1956).

47. С. Т. Конобеевский. Диаграммы состояния некоторых систем на основе плутония. Тр. Сессии Академии наук СССР по мирному использованию атомной энергии, 1—5 июля 1955 г., ОХН. М., Изд-во АН СССР, 1955, стр. 362—376.
48. G. Brauer u. Mitius. Z. anorg. allg. Chem., 249, 325. (1942).
49. O. J. C. Runnals a. R. R. Boucher. Acta cryst., 8, No 10, 592 (1955).
50. R. Ferro. Acta cryst., 8, No 6, 360 (1955).
51. Дж. Кац и Е. Рабинович. Химия урана. М., ИЛ., 1954.
52. A. Jandelli. Atti Accad. Naz. Lincei, Rend. Cl. sci. fis., mat. e nat., 13, 138 (1953).
53. R. Ferro. C. A., 47, No 14, 6729; No 20, 10307; No 21, 10981, 11114 (1953).
54. R. W. M. D'E ye. J. Chem. Soc., 1953, 1670—72; 1952, 2555—62.
55. R. Ferro. Z. anorg. allg. Chem., 275, No 6, 320 (1954).
56. R. W. M. D'E ye a. P. G. Sellman. J. Chem. Soc., 1954, 3760—66.
57. Г. Сиборг. Свойства актинидов и их положение в периодической системе. В кн. «Актиниды», под ред. Г. Сиборга и Дж. Каца. Перевод с англ., М., ИЛ, 1955, стр. 594—622.
58. M. C. Udy a. F. W. Boulger. J. of Metals, 6, No 2 (Sect. 2), 207 (1954).
59. Р. К. Эванс. Введение в кристаллохимию. Перевод и дополнения Е. С. Макарова. М., Госхимиздат, 1948.
60. O. J. C. Runnals. Canad. J. Chem., 34, No 2, 133 (1956).
61. Е. С. Макаров. а) дополнения к переводу книги Р. К. Эванса. Введение в кристаллохимию, М., Госхимиздат, 1948; б) докторская диссертация: «Исследования по кристаллохимии соединений переменного состава». ИОНХ им. Н. С. Курнакова АН СССР. М., 1953, § 24, стр. 284—419; Автореферат, стр. 16.
62. H. A. Saller a. F. A. Rough. A compilation of U. S. A. and U. Kingdom uranium and thorium constitutional diagrams. Battelle Memorial Inst., Columbus, Ohio (1954); а также: U. S. Atomic Energy Comm., B. M. J.—1000, 141 (1955).
63. F. Bertant et P. Blum. Compt. rend., 229, 666 (1949).
64. W. H. Zachariasen. Acta cryst., 2, No 2, 94 (1949).
65. W. H. Zachariasen. Acta cryst., 5, No 1, 17 (1952).
66. E. B. Hunt a. R. E. Rundle. J. Amer. Chem. Soc., 73, 4777 (1951).
67. W. H. Zachariasen. Acta cryst., 2, No 6, 388 (1949).
68. W. H. Zachariasen. J. Chem. Phys., 16, No 3, 254 (1948).
69. W. H. Zachariasen. Acta cryst., 1, No 5, 265 (1948).
70. R. C. L. Mooney. Acta cryst., 2, 189 (1949).
71. R. W. M. D'E ye. J. Chem. Soc., 1950, 2764.
72. W. H. Zachariasen. Acta cryst., 2, No 6, 390 (1949).
73. W. H. Zachariasen. Acta cryst., 2, No 1, 296 (1949).
74. D. T. Peterson, P. F. Diljak a. C. L. Vold. Acta cryst., 9, No 12, 1036 (1956).
75. W. H. Zachariasen. Acta cryst., 1, No 6, 285 (1948).
76. H. R. Hoekstra a. S. Siegel. Intern. Conf. on the peaceful uses of atomic energy. Rep. No 737, U. S. A., Geneva, 1955.

77. W. H. Zachariasen. *Acta cryst.*, 2, No 5, 288 (1949).
78. W. H. Zachariasen. *Acta cryst.*, 2, No 5, 291 (1949).
79. M. Picon et J. Flahaut. *Compt. rend.*, 237, No 19, 1160 (1953); 240, No 22, 2150 (1955).
80. W. H. Zachariasen. *Acta cryst.*, 2, No 1, 57 (1949).
81. R. E. Rundle, N. C. Baensiger, A. S. Wilson a. R. A. McDonald. *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 99 (1948).
82. Strukturbericht, v. I—VII. Becker und Erler, Leipzig, 1931—1943. Structure Reports, v. IX—XII, 1956.
83. M. Zumbusch. *Z. anorg. allg. Chem.*, 245, 402 (1941).
84. A. Iandelli. *Atti. Accad. Naz. Lincei, Rend. Cl. sci. fis., mat. e nat.*, 13, 138 (1953).
85. R. E. Rundle, C. G. Shull a. E. O. Wollan. *Acta cryst.*, 5, No 1, 22 (1952).
86. W. H. Zachariasen. *Acta cryst.*, 6, No 5, 393 (1953).
87. R. N. R. Mulford, F. H. Ellinger a. W. H. Zachariasen. *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, No 1, 297 (1954).
88. R. E. Rundle. *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, No 9, 4172 (1951).
89. R. N. R. Mulford a. G. E. Sturdy. *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, No 13, 3449 (1955).
90. G. Hägg a. N. Schönberg. *Acta cryst.*, 7, 251 (1954).
91. I. Pauling. *Nature of Chemical Bond*. Cornell Univ. Press, Ithaca, N.Y., 1939.
92. N. Bohr. В кн. Hevesy G. *Die Seltenen Erden von Standpunkte des Atombaues*. Berlin, Springer, 1927.
93. V. M. Goldschmidt u. and. *Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente*. V. Skrif. Norske Vidensk. Akad. Oslo, *J. mat.-nat. Kl.*, No 7 (1925).
94. N. Bohr. *Nature*, 112, 30 (1923).
95. V. M. Goldschmidt. *Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente*. V. Skrif. Norske Vidensk. Akad., Oslo, *mat.-nat. Kl.*, No 2 (1926). *Trav. Congr. jubilaire Mendéléev*, 2, 387 (1937).
96. N. Bohr. *Theory of spectra and atomic constitution*. 2-ed., Cambr. Univ. press. N.Y., 1924, p. 112.
97. McMillan E. M. a. P. H. Abelson. *Phys. Rev.* 57. 1185 (1940).
98. G. T. Seaborg a. A. C. Wahl. *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 1128 (1948).
99. Г. Сиборг. Свойства актинидов и их положение в периодической системе. В кн.: «Актиниды», под. ред. Г. Сиборга и Дж. Капа. Пер. с англ., М., ИЛ, 1955.
100. W. T. Holser. *Acta cryst.*, 9, No 2, 196 (1956).
101. R. Ferro. *Gazz. chim. ital.*, 85, No 7—8, 888 (1955).
102. D. P. Shoemaker a. B. G. Bergman. *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, No 12, 5793 (1950). G. I. Dickins, A. M. B. Douglas, W. H. Taylor. *Nature*, 167, № 4240, 192 (1951). G. Bergman a. D. D. Shoemaker. *Acta cryst.*, 7, № 857 (1954). W. B. Pearson a. J. W. Christian. *Acta cryst.*, 5, 157 (1952).
103. H. R. Hoekstra a. S. Siegel. Intern. Conf. on the peaceful uses of atomic energy. Rep. No 737, U.S.A., Geneva, 1955.

104. А. Ф. Капустянский. Кристаллография, 1, № 4, 382 (1956).
 105. W. H. Zachariasen a. F. Ellinger: Acta cryst. 10, № 12, 776 (1957).
 106. Metallurgy and Fuels, v. I. H. M. Finnieston a. J. P. Hove. Ser. V. Progress in Nuclear Energy. London, Pergamon press Ltd., 1956, p. 373—374.
 107. Ibid., p. 389.
 108. Ibid., p. 390—396.
 109. E. K. Halteman. Acta cryst., 10, No 3, 166 (1957).
 110. E. Wait. J. Inorg. a. Nuclear Chem., 1, No 4—5, 309 (1955).
 111. R. I. Teitel. J. of Metals, 9, No 1 (Sect. 2), 131 (1957).
 112. W. H. Zachariasen. J. Amer. Chem. Soc., 76, No 23, 5937 (1954).
 113. P. Graf, B. B. Cunningham, C. H. Dauben, J. C. Wallman, D. H. Templeton a. H. Ruben. J. Amer. Chem. Soc., 78, № 10, 2340 (1956).
 114. A. N. Holden a. W. E. Seymour. J. of Metals, 8, No 10 (Sect. 2). 1312 (1956).
 115. J. M. Silcock. J. of Metals, 9, No 4 (Sect. 2), 521 (1957).
 116. Е. С. Макаров. Кристаллография, 3, (1958).
 117. A. C. Larson, D. T. Cromer a. C. K. Stambauch. Acta cryst., 10, No 7, 443 (1957).
-

СОДЕРЖАНИЕ

От редактора	3
I. Введение.	5
II. Некоторые вопросы общей кристаллохимии	6
Классы кристаллических структур	7
Типы связи и их характеристика	8
Молекулярные представления в кристаллохимии	14
Кристаллохимические группы металлических соединений	16
III. Кристаллическая структура полиморфных модификаций тория, урана, нептуния и плутония	28
Т о р и й	29
1. α Th	29
2. β Th	29
У р а н	30
1. α U	30
2. β U	30
3. γ U	35
Н е п т у н и й	35
1. α Np	35
2. β Np	37
3. γ Np	38
П л у т о н и й	38
1. α Pu	38
2. β Pu	39
3. γ Pu	39
4. δ Pu	41
5. δ' Pu	41
6. ϵ Pu	41
Д р у г и е а к т и н и д н ы е э л е м е н т ы	41
IV. Кристаллическая структура простейших соединений урана, тория, плутония и нептуния	43

Подгруппы Ia, IIa, IIIa	46
Подгруппы IVa, Va, VIa	46
Подгруппы VIIa, VIII.	52
1. Тип $\text{Th}_6\text{Mn}_{28}$	58
2. Тип ThMn_{12}	59
3. Тип Th_7Ni_3	60
4. Тип ThCo	61
5. Тип ThNi	62
6. Тип $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$	63
7. Тип $\text{Th}_2\text{Fe}_{17}$	65
8. Тип U_6Mn	65
9. Тип UCo	67
Подгруппа Iб.	70
Подгруппа IIб.	70
1. Тип $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$	72
2. Тип U_2Zn_{17}	73
Подгруппа IIIб.	74
1. Тип UB_4	76
2. Тип UB_{12}	78
3. Тип ThAl	79
4. Тип UGa	80
5. Тип UAl_4	81
6. Тип PuAl_3	83
Подгруппа IVб.	84
1. Тип U_3Si_2	86
2. Тип U_3Si	87
3. Тип Pu_2C_3	88
4. Тип ThC_2	89
Подгруппы Vб, VIб.	90
1. Тип Th_7S_{12}	94
2. Тип αUO_3	96
Водород и подгруппа VIIб.	97
1. Тип $\text{ThH}_2, (\text{ThD}_2)$	97
2. Тип Th_4H_{16}	99
3. Тип $\beta\text{UH}_3 (\text{UD}_3)$	100
4. Тип U_2F_9	102
5. Тип αUF_6	103
6. Тип βUF_6	104
7. Тип UCl_3	105
8. Тип UCl_4	105
9. Тип UCl_6	106
10. Тип PuBr_3	107

V. Атомные радиусы актинидов в кристаллах	112
Ионные радиусы актинидов	113
Ковалентные радиусы актинидов	115
Металлические радиусы актинидов	115
VI. Двойственность химической природы тория, урана, нептуния и плутония	117
Первоначальные представления.	117
«5f-элементы».	119
1. «Актинидная» гипотеза.	119
2. «Торидная» гипотеза.	122
3. «5f-сжатие».	123
Сходство «5f-элементов» с элементами подгрупп IVa, Va и VIa	124
Литература	135

Евгений Сергеевич Макаров

**Кристаллохимия простейших соединений урана,
тория, плутония и нептуния**

*

*Утверждено к печати
Институтом геохимии
и аналитической химии
им. В. И. Вернадского
Академии наук СССР*

*

Редактор издательства *Д. Н. Трифонов*

Технический редактор *Е. В. Макуни*

РИСО АН СССР № 38—748. Сдано в набор 9/XII 1957 г.

Подп. к печ. 25/IV 1958 г. Формат 84×108¹/₁₆.

4,5=6,16 усл. печ. л., 6,9 уч.-изд. л. Тираж 6000 экз. Т-02689.

Изд. № 2931. Тип. зак. № 96

Цена 4 р. 80 к.

*

Издательство Академии наук СССР.

Москва, Б-64, Подсосенский пер., 21

2-я типография Издательства АН СССР.

Москва Г-99, Шубинский пер., 10

ИСПРАВЛЕНИЯ

Стр	Строна	Напечатано	Следует читать
70	12 сн.	$a = 10,375$	$a = 10,395$
90	11 сн.	Usb ($a = 7,191$ кX)	USb ($a = 6,191$ кX);
96	12 св.	$c = 2,158$	$c = 4,168$
108	4 св.	$x = -0,07;$	$x = 0,07;$

Е. С. Макаров.