

УДК 536.7; 546.65

**ТЕРМОДИНАМИКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ
С ЭЛЕМЕНТАМИ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ**

А. П. Баянов

Рассматривается изменение термодинамических характеристик (энергии Гиббса, энталпии и энтропии) в процессе взаимодействия редкоземельных металлов с различными химическими элементами с образованием бинарных соединений и твердых или жидких сплавов. Для газообразных соединений кратко анализируется энергия диссоциации. Проводится сопоставление экспериментальных и расчетных данных. С позиций электронной структуры компонентов системы трактуется изменение термодинамических характеристик соединений по ряду лантан — лютейций. Обсуждается термодинамическое поведение среди редкоземельных металлов европия и иттербия.

Библиография — 360 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	236
II. Галогениды	237
III. Халькогениды	240
IV. Пниктиды	243
V. Карбиды, силициды, бориды	244
VI. Гидриды	246
VII. Металлические сплавы с <i>p</i> -элементами	246
VIII. Сплавы РЗМ с <i>s</i> - и <i>d</i> -элементами	248
IX. Общие закономерности	250

I. ВВЕДЕНИЕ

Основное количество термодинамических данных для редкоземельных металлов (РЗМ) было получено в последние два-три десятилетия. В этот период были изучены термохимические свойства многочисленных простых и комплексных соединений РЗМ как в твердом состоянии, так и в водных растворах¹⁻⁴. К концу 60-х годов объектами исследования стали тугоплавкие соединения и сплавы РЗМ. Экспериментальная техника исследования таких объектов довольно сложна, и число экспериментально исследованных систем росло медленно. Поэтому для ряда таких соединений термодинамические характеристики были оценены расчетным путем.

Ранние работы по исследованию термодинамических свойств соединений РЗМ описаны в монографиях Серебренникова⁵, Гшнейднера⁶ и обзоре Монтгомери⁷. На некоторых ранних работах мы останавливаемся в связи с тем, что полученные в них данные за неимением других переносятся без должного критического анализа из справочника в справочник и функционируют в ряде работ как «опорные» экспериментальные данные. В последние 5—7 лет появились обзоры по термодинамике галогенидов^{8, 9}, окислов¹⁰⁻¹⁴, некоторых тугоплавких соединений РЗМ с *p*-элементами^{11, 15, 16}, сплавов¹⁷. Термодинамическим характеристикам ионов РЗМ в газообразном состоянии и растворе, температурной зависи-

симости свойств некоторых соединений РЗМ и их изменению в процес- сах ионизации, гидратации, растворения, образования и ионной субли- мации посвящена монография Крестова³.

Цель настоящего обзора состоит в систематизации и критическом анализе экспериментальных данных по термодинамике взаимодействия РЗМ с другими элементами и в сопоставлении этих данных с расчетными значениями. При этом особое внимание обращается на взаимосвязь термодинамических характеристик с электронной структурой компонентов системы.

II. ГАЛОГЕНИДЫ

Из галогенидов РЗМ наиболее изучены трихлориды. Систематические калориметрические исследования кристаллических трихлоридов РЗМ провели Боммер и Хоман¹⁸⁻²⁰. Их результаты согласуются с ранними работами Матиньона^{21, 22}, но в тех и других работах использовались РЗМ недостаточной чистоты. В более поздних исследованиях Спединга с сотр.²³⁻²⁵, Монтгомери^{26, 27} а также Стюва²⁸⁻³¹ и Поляченка³² использованы РЗМ лучшей чистоты. Сопоставление величин энталпии образования трихлоридов РЗМ (табл. 1) показывает, что соответствую-

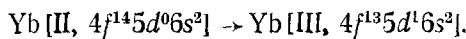
ТАБЛИЦА 1

Энталпии образования трихлоридов РЗМ

Хлорид РЗМ	$-\Delta H_{298}^0$, ккал/моль	Ссылки на литературу	Хлорид РЗМ	$-\Delta H_{298}^0$, ккал/моль	Ссылки на литературу
LaCl ₃	255,91±0,20	25	GdCl ₃	240,09±0,30	25
	255,9	33		239,6	33
	256,18±0,28	26		238,33±1,50	30
CeCl ₃	252,84±0,02	23, 24	TbCl ₃	238,4	33
	251,5	33		236,6	33
PrCl ₃	252,09±0,02	25	DyCl ₃	235	34
	252,0	33		240,29±1,70	30
NdCl ₃	245,62±0,02	23, 24	HoCl ₃	237,8	33
	248,97±0,26	28		239,07±0,20	25
	247,4	33		238,0	33
	246,5	32		235,82±0,40	31
SmCl ₃	244,18±0,41	27	TbCl ₃	236,3	33
	244,1	33		229,37±0,72	31
EuCl ₃	218,74±0,65	29	YbCl ₃	229,4	33
	219,5	33		234,5	33
			LuCl ₃		

щие значения для EuCl₃ и YbCl₃ более положительны, чем энталпии образования трихлоридов соседних РЗМ. Эта кажущаяся аномалия теоретически объяснена в работах^{35, 36}.

Если большинство РЗМ в твердом состоянии при стандартных внешних условиях имеют три валентных электрона, то европий и иттербий в тех же условиях имеют два валентных электрона⁵. В трихлоридах все РЗМ оказываются трехвалентными. В процессе взаимодействия с хлором происходит изменение количества валентных электронов европия и иттербия от двух до трех и связанная с этим перестройка электронной структуры:



Как установлено в работах^{35, 36}, для совершения указанных процессов необходима энергия 22 ккал/моль Eu и 9 ккал/моль Yb. В других РЗМ подобные процессы не происходят. Это и приводит к тому, что значения энергии Гиббса и энталпии образования EuCl_3 и YbCl_3 более положительны, чем значения энергии Гиббса и энталпии образования трихлоридов соседних РЗМ.

Латимер³⁷ рассчитал изменение энтропии в процессе образования трихлоридов РЗМ путем сочетания значений абсолютной энтропии трихлоридов и энтропии исходных элементов. Данные³⁷ по изменению энтропии и экспериментальные данные по изменению энталпии послужили

основой для расчета изменения энергии Гиббса^{7, 37} при образовании трихлоридов РЗМ. Значения энергии Гиббса для трихлоридов РЗМ определил также Карапетьянц³⁸ методом сравнительного расчета. Изменение термодинамических характеристик в процессе образования отдельных трихлоридов РЗМ исследовалось в работах³⁹⁻⁴⁷.

Авторы⁴³⁻⁴⁶ рассчитали изменение термодинамических функций при образовании жидких дихлоридов РЗМ. Калориметрическим способом определена энталпия образования кристаллических дихлоридов Sm, Yb^{48, 49}, Eu⁵⁰ и Nd⁵², равная при 298°К соответственно — 195,6 ± 1,0; — 184,5 ± 1,7; — 197,0 ± 1,3 и

— 163,2 ккал/моль. Эти результаты согласуются с вычисленными величинами по диаграммам плавкости и давлению пара в системах типа $\text{Ln}-\text{LnCl}_3$ для дихлоридов Pr, Nd, Sm, Eu, Er и Yb⁵¹⁻⁵⁶. По данным^{57, 58}, энергия Гиббса PrCl_2 равна — 156 ккал/моль, а энталпия — 158 ккал/моль⁵⁷ или — 167 ккал/моль⁵⁸. По циклу Борна — Габера рассчитаны^{51, 59, 60} энталпии образования дихлоридов всех РЗМ. Изменение энталпии образования кристаллических дихлоридов характеризуется по ряду РЗМ двойной периодичностью — проявляются экстремумы на EuCl_2 и YbCl_2 (рис. 1). Подобную зависимость имеют и дифториды⁵⁹. По тензиметрическим данным⁶¹, стандартная энталпия образования EuF_2 равна — 284 ± 17 ккал/моль.

Экспериментальные значения энталпии образования трифторидов РЗМ получены Поляченком^{62, 63}: — 405, — 401, — 395, — 389 и — 378 ккал/моль LaF_3 , PrF_3 , NdF_3 , GdF_3 и ErF_3 соответственно. Точность этих данных ± (5—7) ккал/моль. На основе данных для пяти указанных трифторидов оценены интерполяцией также значения энталпии образования трифторидов других РЗМ⁶³. Путем калориметрического исследования реакций осаждения трифторидов РЗМ из водных растворов авторы^{64, 65} определили значения энталпий образования трифторидов при 298°К, равные в ккал/моль LaF_3 (— 403,7 ± 1,5), CeF_3 (— 402,0 ± 1,5), PrF_3 (— 401,5 ± 1,5), NdF_3 (— 398,5 ± 0,5), SmF_3 (— 398,6 ± 4,0), EuF_3 (— 373,8 ± 4,0), GdF_3 (— 397,5 ± 0,5), ErF_3 (— 388,6 ± 2,0) и YbF_3 (— 382,1 ± 2,0).

Методом Э. д. с. с твердым электролитом — анионным проводником найдены для изменения энергии Гиббса при образовании трифторидов

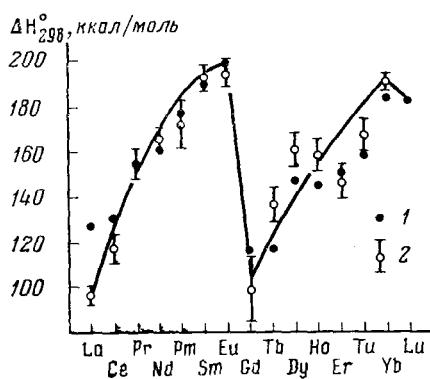


Рис. 1. Изменение стандартной энталпии при образовании твердых дихлоридов РЗМ: 1 — данные Поляченко и Новикова⁵⁹, 2 — данные Джонсона⁶⁰

РЗМ выражения:

$$\Delta G = -(411,38 \pm 0,81) + (57,46 \pm 0,9) \cdot 10^{-3}T \pm 1,4 \text{ ккал/моль LaF}_3^{66,67},$$

$$\Delta G = -405 + 52,71 \cdot 10^{-3}T \text{ ккал/моль NdF}_3^{68},$$

$$\Delta G = -402 + 50,77 \cdot 10^{-3}T \text{ ккал/моль GdF}_3^{68},$$

$$\Delta G = -400,5 + 48,42 \cdot 10^{-3}T \text{ ккал/моль DyF}_3^{68},$$

$$\Delta G = -397,5 + 45,66 \cdot 10^{-3}T \text{ ккал/моль ErF}_3^{68},$$

$$\Delta G = -394,5 + 44,89 \cdot 10^{-3}T \text{ ккал/моль } \beta\text{-LuF}_3^{68},$$

$$\Delta G = -387 + 37,08 \cdot 10^{-3}T \text{ ккал/моль } \alpha\text{-LuF}_3^{68}.$$

Рассчитанные⁵⁹ по циклу Борна—Габера энталпии образования трифторидов РЗМ на 30—50 ккал/моль выше экспериментальных значений. Данные⁶⁹, вошедшие в работы^{3, 8, 70, 71}, также выше экспериментальных результатов. Напротив, справочные величины⁷² ниже опытных значений энталпии образования трифторидов РЗМ^{62—68, 73}. Изменение термодинамических функций при образовании некоторых фторидов РЗМ исследовалось в работах^{74—81}. Данные^{4, 65, 72} отражают энергию изменения числа валентных электронов европия³⁶. В работах^{3, 34, 63, 78} этот момент не учитывается.

Оценочные величины энталпий образования кристаллических трибромидов РЗМ приводятся в работах^{8, 47, 69, 72, 79, 80}. Данные⁷² заметно ниже по абсолютной величине, чем в других работах. Эффект изменения числа валентных электронов Eu и Yb от двух до трех находит свое отражение в значениях энталпий по данным⁸ и не учитывался авторами^{34, 78, 79}. Экспериментальным путем найдены термодинамические функции три-⁸² и дибромида⁸³ европия. При 298,15° К изменение энталпии и энергии Гиббса при образовании EuBr₃ равно соответственно $-186 \pm 3,0$ и $-179,3 \pm 3,0$ ккал/моль. Для твердого EuBr₂ $\Delta H^\circ_{298} = -178,0 \pm 3,0$ ккал/моль, $\Delta S^\circ_{298} = -16,2 \pm 3,0$ энтр. ед. и $\Delta G^\circ_{298} = -173,2 \pm 3,0$ ккал/моль. Для дибромидов Sm, Eu и Yb известны оценочные величины⁶⁹.

Результаты экспериментальных определений энталпии образования триiodидов РЗМ^{8, 20} не согласуются между собой. Энергия Гиббса получена расчетным путем^{37, 38}. Справочные величины^{71, 72} для триодидов являются оценочными, как и в работах^{69, 78, 84}. Образование твердого EuI₂ при 298,15° К сопровождается выделением тепла $-138,0 \pm 5$ ккал/моль⁸⁵.

Энталпия образования и энергия диссоциации газообразных моно-, ди- и тригалогенидов РЗМ исследовались в работах^{86—97}. По тензиметрическим данным энергия диссоциации EuI₂⁹⁵, EuCl₂⁹⁵ и YbCl₂⁹⁶ равна соответственно $156,0 \pm 5,0$; $212,0 \pm 2,3$ и $193,5 \pm 3,2$ ккал/моль. Некоторые вопросы энергетики и устойчивости газообразных галогенидов РЗМ выявлены Поляченком⁹⁴ путем оценки термодинамических величин методами сравнительного расчета. Энергия атомизации различных групп галогенидов РЗМ по ряду La—Lu имеют двойную периодичность с минимумами на Eu и Yb. Стандартные энталпии образования моно- и дигалогенидов РЗМ указывают на увеличение их устойчивости по ряду от La к Eu и от Gd к Yb. Для тригалогенидов РЗМ энталпия образования изменяется монотонно по ряду La—Lu с экстремумами на Eu и Yb. Точность оценочных величин⁹⁴, полученных методами сравнительного расчета, составляет $\pm 10—15$ ккал/моль.

III. ХАЛЬКОГЕНИДЫ

Основные данные по энталпии образования окислов получены методом калориметрии сожжения в кислороде $\text{La}^{21, 98-102}$, $\text{Ce}^{99, 100, 103-105}$, $\text{Ce}_2\text{O}_3^{106, 107}$, $\text{Nd}^{99, 105, 108}$, $\text{Sm}^{105, 108, 109, 110}$, $\text{Eu}^{111, 112}$, Gd^{113} , $\text{Dy}^{114, 115}$, Ho^{116} , $\text{Er}^{105, 117}$, Tu^{118} , Yb^{114} , Lu^{119} и методом низкотемпературной калориметрии растворения РЗМ и окислов $\text{La}_2\text{O}_3^{21, 26, 120, 121}$, Pr_2O_3 (гексаг.)^{122, 123}, Pr_2O_3 (куб.)^{123, 124}, $\text{PrO}_{1,833}^{122, 123}$, PrO_2^{124} , $\text{PrO}_{1,717}^{122}$, $\text{PrO}_{1,804}^{122}$, Nd_2O_3 (гексаг.)¹⁴, $\text{Sm}_2\text{O}_3^{110}$, $\text{Eu}_2\text{O}_3^{29, 112}$, $\text{TbO}_{1,500}^{125, 126}$, $\text{TbO}_{1,710}^{125}$, $\text{TbO}_{1,805}^{125}$, $\text{TbO}_{1,510}^{126}$, $\text{TbO}_{1,709}^{126}$, $\text{TbO}_{1,817}^{126}$, $\text{TbO}_{1,975}^{126}$, $\text{TbO}_{2,000}^{126}$ и $\text{Dy}_2\text{O}_3^{115}$. Анализ имеющихся данных по энтропии окислов РЗМ недавно был проведен в работах^{10, 14} с использованием метода подсчета энтропии, основанного на схеме Латимера для разложения значения энтропии соединения на энтропии его атомных составляющих. Путем сочетания энтропии РЗМ и окислов были рассчитаны изменения энтропии при образовании последних¹⁴. Изменения энталпии, энергии Гиббса и энтропии образования различных окислов РЗМ сведены в табл. 2 и 3.

ТАБЛИЦА 2

Термодинамические характеристики образования окислов РЗМ^{14, 110, 112}

Оксид	$-\Delta H_{298,15}^0$, ккал/моль	$-\Delta S_{298,15}^0$, энтр. ед.	$-\Delta G_{298,15}^0$ ккал/моль
La_2O_3 (гексаг.)	428,7±0,18	70,04±0,45	407,82±0,23
CeO_2	260,6±0,2	52,24±0,18	245,0±0,3
Ce_2O_3 (гексаг.)	430,9±3,8	73,5±0,62	409,0±3,8
Pr_2O_3 (гексаг.)	435,8±1,6	70,5±1,0	414,8±1,6
$\text{PrO}_{1,833}$	227,6±0,8	43,5±0,5	214,7±0,8
Nd_2O_3 (гексаг.)	432,37±0,21	72,12±0,46	411,17±0,25
Sm_2O_3 (монокл.)	435,86±0,45	70,65±0,35	414,8±0,5
Sm_2O_3 (куб.)	436,76		
Eu_2O_3 (монокл.)	394,7±0,8	76,0±2,0	372,0±0,9
Eu_2O_3 (куб.)	397,7±0,9		
Gd_2O_3 (монокл.)	433,94±0,87	68,3±1,7	413,4±1,0
Tb_2O_3 (куб.)	445,6±1,8	71,0±1,0	424,4±1,8
$\text{TbO}_{1,709}$	227,4±0,9	40,3±0,5	215,4±0,9
Dy_2O_3 (куб.)	445,19±0,85	66,10±0,27	425,5±0,9
Ho_2O_3 (куб.)	449,5±1,15	71,9±0,55	428,1±1,15
Er_2O_3 (куб.)	453,59±0,45	71,86±0,41	432,16±0,47
Tu_2O_3 (куб.)	451,4±1,4	72,4±1,0	428,8±1,4
Yb_2O_3 (куб.)	433,68±0,53	70,32±0,30	412,71±0,54
Lu_2O_3 (куб.)	448,9±1,8	71,9±1,0	427,5±1,8

ТАБЛИЦА 3

Энталпии образования окислов церия, празеодима и тербия¹²²⁻¹²⁷

Оксид	$-\Delta H_{298,15}^0$, ккал/моль	Оксид	$-\Delta H_{298,15}^0$, ккал/моль	Оксид	$-\Delta H_{298,15}^0$, ккал/моль
Ce_2O_3 (гексаг.)	435,0	Pr_2O_3 (гексаг.)	435,8±1,6	Tb_2O_3	445,6±1,8
$\text{CeO}_{1,67}$ (куб.)	233	Pr_2O_3 (куб.)	436,8±1,6	$\text{TbO}_{1,709}$	227,4±0,9
$\text{CeO}_{1,72}$ (ромб.)	238	$\text{PrO}_{1,717}$	224,0±0,9	$\text{TbO}_{1,817}$	229,7±0,9
$\text{CeO}_{1,78}$ (ромб.)	244	$\text{PrO}_{1,804}$	226,5±0,8	$\text{TbO}_{2,000}$	232,0±0,7
$\text{CeO}_{1,81}$ (ромб.)	247	$\text{PrO}_{1,833}$	225,2±0,2	—	—
CeO_2^{110}	260,6	$\text{PrO}_{1,833}$	227,6±0,8	—	—
—	—	$\text{PrO}_{2,000}$	232,9±1,5	—	—

Проанализировав различные высокотемпературные данные для окислов, авторы¹⁴ табулировали значения энталпии ΔH°_T , энтропии ΔS°_T и энергии Гиббса ΔG°_T образования окислов РЗМ в интервале температур 100—2000° К.

Окислы с кубической структурой имеют более отрицательные значения энталпии образования по сравнению с энталпийей образования окислов с моноклинной или гексагональной структурой. Изменения энергии Гиббса и энтропии образования полуторных окислов Eu и Yb меньше, чем для соответствующих окислов соседних РЗМ.

В работах^{128—131} методом электродвижущих сил в ячейках с твердым окисным электролитом — анионным проводником исследованы термодинамические функции окислов в интервале составов $\text{CeO}_2 \rightarrow \text{Ce}_2\text{O}_3$. В этом же интервале составов было измерено равновесное давление кислорода над окислами церия^{128, 132, 133} в области температур от 600 до 1170° динамическим методом в потоке газов $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ или CO_2/CO . Термодинамические свойства окислов $\text{PrO}_{1,5} \rightarrow \text{PrO}_{1,7}$ исследовались также электрохимическим способом¹³⁴. Данные различных экспериментальных методов для твердых окислов РЗМ находятся в удовлетворительном соответствии друг с другом.

Калориметрическим способом определена¹³⁵ энталпия образования кристаллической $\text{EuO}_{1,02}$, равная $-145,2 \pm 2,8$ ккал/моль при 298° К. Изменение энергии Гиббса при образовании EuO , YbO и SmO равно -10 , $+7$ и $+13$ ккал/моль соответственно¹³⁶.

Хотя грубые оценки энергии диссоциации D° газообразных моноокислов РЗМ существовали^{137—139}, первые точные значения D° , по-видимому, были получены для LaO ^{140—143}, NdO ^{141—143}, SmO ^{141—143}, GdO ^{142, 143}, TbO ¹⁴³ и LuO ^{142, 143} масс-спектрометрическим методом в сочетании с методом Кнудсена. Наиболее подробно эти характеристики исследовал Амес^{144, 145}. Последующие работы^{146—150} дали сходные результаты. Энергия диссоциации LaO равна $192,5$ ¹⁴⁰, $187,0 \pm 4,6$ ¹⁴¹, $186,4 \pm 4,6$ ¹⁴², $190,5 \pm 4,6$ ¹⁴³, $193,5$ ¹⁴⁵, $192,5$ ¹⁴⁶, $189,5$ ¹⁴⁶, $190,3 \pm 1,0$ ¹⁴⁷ и $189,9 \pm 1,0$ ¹⁴⁸ ккал/моль. Для моноокислов других РЗМ получены следующие значения энергии диссоциации (в ккал/моль): CeO $190,5$ ¹⁴³, $193,5$ ¹⁴⁵, $185,2$ ¹⁵¹, $188,6$ ¹⁵²; PrO $175,8$ ¹⁴³, 182 ¹⁴⁵, $171,0 \pm 6,9$ ¹⁵¹; NdO $171,0 \pm 4,6$ ¹⁴¹, $163,4 \pm 4,9$ ¹⁴², $168,1$ ¹⁴³, $172,1$ ¹⁴⁵, $163,0$ ¹⁵¹, $170,3$ ¹⁶; SmO $142,7$ ¹⁴³, $142,4 \pm 4$ ¹⁴⁵; EuO $133,3$ ¹⁴³, $134,7 \pm 1,3$ ¹⁴⁵, $133,9$ ¹⁵³; GdO $162,0 \pm 6,9$ ¹⁴³, 173 ± 3 ¹⁴⁵; TbO $170,3$ ¹⁴³, $173,8$ ¹⁴⁵; DyO $150,4 \pm 0,6$ ¹⁴⁵; HoO $152,7 \pm 2,0$ ¹⁴⁵; ErO $151,6 \pm 0,8$ ¹⁴⁵; TmO $139,2 \pm 0,7$ ¹⁴⁵; YbO $88,4 \pm 0,8$ ¹⁴⁵; LuO $159,5 \pm 6,9$ ¹⁴³ и 167 ± 3 ¹⁴⁵ ккал/моль. В указанных работах приводятся соответствующие значения энталпии образования газообразных моноокислов. Авторы¹⁶ рекомендуют следующие величины (ккал/моль) ΔH°_0 :

LaO	CeO	PrO	NdO	SmO	EuO	GdO	TbO	DyO	HoO
31,3	22,3	33,3	36,2	34,5	32,7	17,8	20,0	20,1	23,8
ErO	TmO	YbO	LuO						
17,1	20,8	—7,2	5,5						

Термодинамические характеристики сульфидов РЗМ получены, по-видимому, впервые в работах^{22, 102}. Позже^{154—156} эти исследования критически оценивались с использованием для расчета энталпии образования твердых сульфидов теплоты растворения РЗМ по^{23—25}. После пересчетов соответствующие величины оказываются близкими к значениям энталпий образования сульфидов по данным систематических калориметрических исследований^{156—158}. Энталпии образования сульфидов и

энергии диссоциации газообразных моносульфидов РЗМ приведены в табл. 4. Исследования ¹⁵⁹⁻¹⁶⁶ проведены масс-спектрометрическим методом. Энталпии образования твердых сульфидов разного состава даны в табл. 5. Энтропия и энергия Гиббса образования сульфидов РЗМ оценивались в работах ^{7, 37, 76, 167}. Термодинамические характеристики твердых моносульфидов РЗМ при высоких температурах табулированы в работах ^{15, 163, 164, 168, 169}.

ТАБЛИЦА 4

Энталпии образования твердых моносульфидов РЗМ и энергии диссоциации газообразных LnS при 298°K

Сульфид РЗМ	$-\Delta H_{298}^0$, ккал/моль	Ссылки на литературу	D_{298}^0 , ккал/моль	Ссылки на литературу
LaS	113 \pm 1	156, 157	141,3 \pm 4,9	159
	113,3	159-161	138,8 \pm 6	159
	110,5	159	145,3	161
	108 \pm 4	162		
CeS	112 \pm 1	156	—	—
	118 \pm 2	154		
	109 \pm 1	7		
PrS	111 \pm 1	156	118,3	159, 163, 164
	109	16, 164, 170	117,7 \pm 1,1	170
NdS	111 \pm 1	156	113	159, 164
	104,8	161	118,1	161
	108,5	16, 164		
SmS	103,2	170	93	170
EuS	97,5	16, 170	—	—
	106,7 \pm 1,3	166		
GdS	105 \pm 1	156	109,5	161
	78,5	161		
YbS	97,9	170		

ТАБЛИЦА 5

Энталпии образования сульфидов РЗМ при 298°K (ккал/моль)

РЗМ	Ln_2S_3		Ln_3S_4		LnS_2	
	$-\Delta H_{298}^0$	Ссылка на литературу	$-\Delta H_{298}^0$	Ссылка на литературу	$-\Delta H_{298}^0$	Ссылка на литературу
La	282 \pm 3	156	401,4	157	144,4	157
	282 \pm 10	155	—	—	149 \pm 8	7
	192 \pm 16	7	—	—	—	—
Ce	277 \pm 3	156	392,0	157	142,2	157
	300 \pm 8	154	394,8	7	146,3 \pm 2,0	7
	282 \pm 2	7	—	—	—	—
Pr	273 \pm 3	156	391,0	157	141,0	147
Nd	269 \pm 3	156	388,0	157	138,8	147
	285,9	22				
	277	7				

Энергия диссоциации газообразных сульфидов определялась масс-спектрометрическим методом ¹⁷⁰⁻¹⁷⁵. Изменение энергии диссоциации газообразных моносульфидов, моноокислов, моноселенидов ^{176, 177} и моно-

Рис. 2. Изменение энергии диссоциации монохалькогенидов по ряду РЗМ: 1 — монооксиды, 2 — моносульфиды, 3 — моноселениды, 4 — монотеллуриды¹⁷⁶

теллуридов¹⁷⁶ по ряду La—Lu показано на рис. 2. Данные^{161, 178} по энергии диссоциации PrSe, NdSe и SmSe значительно выше¹⁷⁶. Рассчитанные из масс-спектрометрических данных стандартные энталпии образования твердых LaSe, PrSe, NdSe, SmSe и EuSe равны —82; —123,5; —151,5; —147,0 и —107,5 ккал/моль соответственно. Значительное различие значений энталпии образования SmSe и EuSe неожиданно в связи с тем, что в моноселенидах самарий и европий имеют одинаковую валентность (2)¹⁷⁹.

Калориметрическим методом определены значения энталпии образования Gd_2Se_3 ($-255,3 \pm 8,1$) ккал/моль¹⁸⁰, Gd_2Te_3 ($-221,4 \pm 5,3$) ккал/моль¹⁸⁰ и La_2Te_3 ($-187,5 \pm 6,1$) ккал/моль¹⁸¹. Из данных э.д.с. рассчитаны изменения энергии Гиббса, энталпии и энтропии образования высших теллуридов лантана¹⁸²:

	$-\Delta G_{680^\circ K}$, ккал/г-ат	$-\Delta H$, ккал/г-ат	$-\Delta S$, энтр. ед.
$La_{0,25}Te_{0,75}$	$27,30 \pm 0,01$	$28,26 \pm 0,16$	$1,42 \pm 0,22$
$La_{0,285}Te_{0,714}$	$31,30 \pm 0,01$	$32,30 \pm 0,15$	$1,62 \pm 0,20$

IV. ПНИКТИДЫ

Изменение энталпии образования LaN меньше^{183—186}, чем CeN (табл. 6), в котором церий находится частично в четырехвалентном состоянии⁶. В ряду арсенидов РЗМ¹⁸⁷ энталпия образования $YbAs$ имеет экстремальное значение вследствие затрат энергии на изменение числа валентных электронов иттербия от двух до трех³⁶. Энталпия образования моноарсенидов найдена методом дифференциальной калориметрии с широкими доверительными интервалами. Промежуточные соединения

ТАБЛИЦА 6

Энталпии образования мононитридов^{183—186} и моноарсенидов¹⁸⁷ РЗМ

Соединение	$-\Delta H^\circ$, ккал/моль	Соединение	$-\Delta H^\circ$, ккал/моль
LaN	72 ± 3	$GdAs$	$74,4 \pm 3,2$
CeN	78 ± 3	$TbAs$	$75,0 \pm 3,4$
$LaAs$	$73,0 \pm 4,5$	$DyAs$	$78,1 \pm 5,0$
$CeAs$	$68,9 \pm 3,0$	$HoAs$	$72,3 \pm 3,3$
$PrAs$	$73,4 \pm 3,1$	$ErAs$	$75,6 \pm 3,2$
$NdAs$	$72,7 \pm 3,5$	$TuAs$	$72,8 \pm 3,2$
$SmAs$	$72,0 \pm 3,5$	$YbAs$	$61,8 \pm 2,9$
		$LuAs$	$75,6 \pm 3,1$

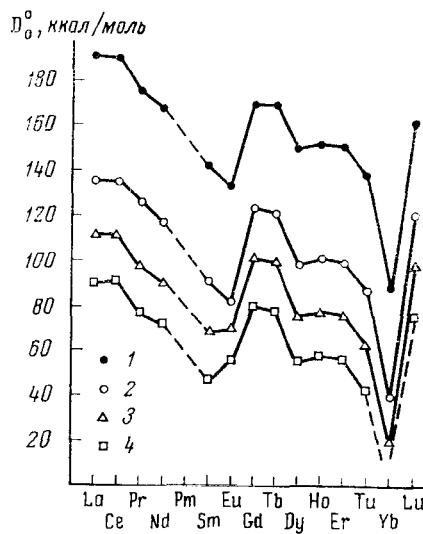


ТАБЛИЦА 7

Термодинамические характеристики образования антимонидов лантана и гадолиния¹⁸⁸⁻¹⁹¹

Фаза	$-\Delta H$, ккал/г-ат	$-\Delta S^0$, энтр. ед.	$-\Delta G_{730}^0$ К-ккал/г-ат
LaSb ₂	23,25±0,19	1,28±0,26	22,32±0,01
La _{0,53} Sb _{0,47}	35,42±0,44	2,94±0,65	33,25±0,01
La ₄ Sb ₃	35,58±0,51	2,81±0,74	33,53±0,01
La ₅ Sb ₃	35,34±0,65	3,07±0,83	33,14±0,01
La ₂ Sb	33,96±0,87	3,53±1,23	31,36±0,02
Gd _{0,52} Sb _{0,48}	32,77±0,60	1,80±0,79	31,46±0,01

нения в системе La—Sb и антимонид гадолиния характеризуются (табл. 7) большими значениями энталпии образования и отрицательными величинами энтропии образования в изученном методом э. д. с. температурном интервале 653—803° К¹⁸⁸⁻¹⁹¹. Теплоты атомизации монопниктидов празеодима уменьшаются от мышьяка к висмуту¹⁹².

V. КАРБИДЫ, СИЛИЦИДЫ, БОРИДЫ

Основные исследования по термодинамике образования дикарбидов РЗМ выполнены масс-спектрометрическим методом в сочетании с тензиметрическим методом Кнудсена¹⁹³⁻²²³. В указанных работах с использованием второго и третьего законов термодинамики рассчитаны энергии диссоциации газообразных дикарбидов, теплоты испарения, атомизации и образования твердых дикарбидов. Изменение термодинамических характеристик в процессе образования ряда дикарбидов и полуторных карбидов исследовалось методом э. д. с.^{224, 225} и калориметрическим способом¹⁰⁵. Энталпии образования дикарбидов РЗМ, рассчитан-

ТАБЛИЦА 8

Стандартная энталпия образования дикарбидов РЗМ

Карбид РЗМ	$-\Delta H_{298}^0$, ккал/моль	Ссылки на литературу	Карбид РЗМ	$-\Delta H_{298}^0$, ккал/моль	Ссылки на литературу
LaC ₂	19	199	EuC ₂	16,1±1,0	200
	21	195		9,17±1,15	205
	21,3	203		16,0±1,3	204
	20,9	225		30,6	197
CeC ₂	25	199	GdC ₂	30±9	196, 198
	17	201		24,2	225
	19,5	201	DyC ₂	11±1	214
	15±5	213		22,5	225
	21,2	225		19,8	212
	23,2±1,3	105	HoC ₂	21±1	214
PrC ₂	20,2	225		19,83	226
NdC ₂	12,5	199	ErC ₂	18,5±0,4	215
	21,2	225		26,5	225
SmC ₂	15,6±1,6	199	YbC ₂	18,0±1,0	206
	15,2±2,0	200		18±5	220
	18,4±1,3	207	LuC ₂		
	23,4±2,0	208			

ные по данным различных исследований, совпадают, если в расчетах использовался третий закон термодинамики. Стандартные энталпии образования дикарбидов РЗМ, рассчитанные по данным метода э. д. с. с использованием второго закона термодинамики, значительно отличаются от данных тензиметрических исследований²²⁵. Энталпии образования дикарбидов различных РЗМ сведены в табл. 8. Их значения колеблются около 20 ккал/моль для дикарбидов различных РЗМ. Изменение энергии связи $\text{Ln}-\text{C}_2$ газообразных дикарбидов по ряду РЗМ имеет двойную периодичность (рис. 3).

Изменение энергии Гиббса при образовании полуторных карбидов La, Ce, Pr и Nd из жидкого РЗМ и твердого графита по данным метода э. д. с.²²⁴ больше, чем вычислено для Ce_2C_3 из фазовой диаграммы²²⁷. Калориметрией сожжения в бомбе найдено значение энталпии образования $\text{CeC}_{1.5}$, равное при $298,15^\circ\text{K}$ $-21,1 \pm 0,7$ ккал/моль¹⁰⁵. Стандартная энталпия и энтропия образования Ho_2C_3 по тензиметрическим данным²²⁸ равна $-11,1$ ккал/моль и $5,1$ энтр. ед. соответственно.

Термодинамические исследования силицидов ограничиваются, по-видимому, LaSi , $\beta\text{-LaSi}_2$ и $\beta\text{-CeSi}_2$, для которых энталпия образования соответственно равна $-30,0$ ²²⁸, $-44,4$ ²²⁸ и -50 ²²⁹ или -45 ²³⁰ ккал/моль.

Первые данные по энталпии образования боридов La, Ce и Y получены в работах²³¹⁻²³⁷. На их основе рассчитаны по правилу термохимической логарифмии значения энталпии образования гексаборидов для всего ряда РЗМ^{234, 235}. Однако монотонное увеличение модуля этой величины по ряду от La к Lu маловероятно.

Теплоты диссоциации газообразных гексаборидов и энталпии образования твердых соединений определены из масс-спектрометрических исследований²³⁶⁻²⁴² по методу Ленгмюра и Кнудсена. Термодинамические величины для гексаборидов РЗМ^{241, 242} сведены в табл. 9. Подобная же закономерность наблюдается и для диборидов²⁴³ РЗМ.

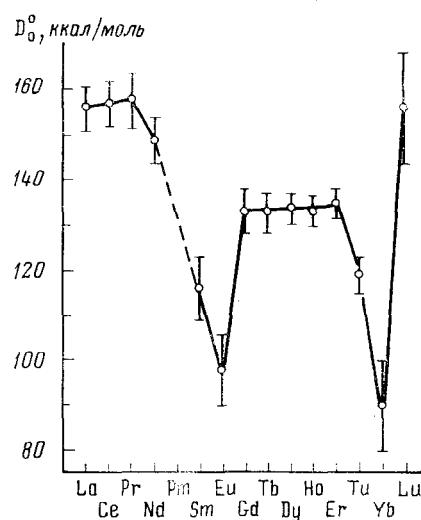


Рис. 3. Изменение энергии связи $\text{Ln}-\text{C}_2$ по ряду РЗМ²¹⁸⁻²²⁰

ТАБЛИЦА 9

Энталпии диссоциации и образования гексаборидов РЗМ^{241, 242}

Гексаборид	Температурный интервал, $^\circ\text{K}$	Энталпия диссоциации, ккал/моль	Энталпия образования, ккал/моль
LaB_6	2045—2300	$134,2 \pm 2,7$	-28 ± 4
CeB_6	1846—2220	$123,1 \pm 2,8$	-11 ± 4
PrB_6	1943—2200	$111,5 \pm 2,5$	$-23,5 \pm 4$
NdB_6	1983—2300	$107,9 \pm 2,2$	$-29,5 \pm 3$
SmB_6	2050—2370	$102,8 \pm 2,3$	-54 ± 3
GdB_6	2170—2500	$127,0 \pm 2,8$	-31 ± 4
TbB_6	1980—2350	$128,7 \pm 3,4$	-34 ± 5

VI. ГИДРИДЫ

Изменение термодинамических характеристик при образовании дигидридов большинства РЗМ, а также некоторых дидейтеридов рассчитано на основе температурной зависимости давления водорода, образующегося при диссоциации этих соединений (табл. 10) ²⁴⁴⁻²⁵⁶. При пере-

ТАБЛИЦА 10

Изменение энталпии и энтропии при образовании дигидридов РЗМ

Дигидрид	$-\Delta H_{298}^0$, ккал/моль, H_2	$-\Delta S_{298}^0$, энтр. ед.	Ссылки на литера- туру	Дигидрид	$-\Delta H_{298}^0$, ккал/моль, H_2	$-\Delta S_{298}^0$, энтр. ед.	Ссылки на литера- туру
LaH ₂	49,6±1,0	35,5±1,0	244	GdH ₂	45,2±0,1	43,1±0,1	248
LaD ₂	46,5±1,0	33,1±1,0	244	GdH ₂	46,9±0,7	—	249
LaH ₂	49,7±0,1	—	245	HoH ₂	52,7	35,6	250
CeH ₂	49,2±1,0	35,4±1,0	244	HoD ₂	52,3	35,8	250
CeD ₂	46,3±1,0	33,5±1,0	244	ErH ₂	53,5	36,5	247
CeH ₂	33,9±0,9	—	245	ErH ₂	52,6±0,3	35,2±0,3	251
CeH ₂	48,3	34,1	246	ErH ₂	48,3	32,3	252
PrH ₂	49,7±1,0	35,0±1,0	244	ErH ₂	55,2	51,1	253
PrH ₂	47,8	—	245	ErD ₂	52,2	48,6	253
NdH ₂	50,5±1,0	34,8±1,0	244	ErD ₂	53,0±0,2	36,3±0,2	254
NdH ₂	44,8	—	245	YbH ₂	43,3	33,4	255
SmH ₂	53,3	—	247	YbH ₂	42,9±1,2	29,2±1,7	256
SmH ₂	43,0±0,5	39,4±0,2	248				

ходе от гидридов к дейтеридам термодинамические функции образования уменьшаются. Как сообщает Гшнейдер ²⁵⁷, энталпии образования дигидридов Tb, Dy, T₁ и Lu имеют близкие значения к энталпиям образования дигидридов соседних РЗМ. Равновесное давление и парциальные термодинамические характеристики водорода исследовались также в дигидридах La ^{258, 259} и Gd ²⁶⁰. Изменение энталпии при диссоциации высших нестехиометрических гидридов до дигидридов РЗМ вычислено в работах ²⁶¹⁻²⁶³ и составляет 10—20 ккал/моль H_2 . Калориметрические исследования LaH_{2,8}, CeH_{2,7} и PrH_{2,7} ограничиваются работой ²⁶⁴.

VII. МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ СПЛАВЫ С *p*-ЭЛЕМЕНТАМИ

Уже первые работы ²⁶⁵⁻²⁶⁷, выполненные методом э. д. с. с жидким электролитом — катионным проводником, показали сильное взаимодействие РЗМ с Bi и Pb. Результаты исследований до 1969 г. по термодинамике сплавов РЗМ обобщены в работе ¹⁷. Промежуточные фазы систем Ce—Pb, Pr—Pb и Nd—Pb исследовались ²⁶⁸ видоизмененным методом Кнудсена. Исследования ²⁶⁹ методом э. д. с. системы Ce—Pb приводят к значительному различию термодинамических характеристик образования CePb₃, особенно для энергии Гиббса. В широком интервале составов исследована система Yb—Al тензиметрическим методом и найдено изменение энергии Гиббса при образовании YbAl₂ в интервале 773—873°К по уравнению $\Delta G^\circ_T = -17473,16 + 9,405 T$ кал/моль ²⁷⁰. Сплавы РЗМ с Al, Ga, In, Tl, Sn, Pb и Bi исследовались преимущественно в области составов, богатых нередкоземельным металлом. Найденные методом э. д. с. изменения термодинамических характеристик при образовании соединений РЗМ с указанными *p*-элементами и уравнения температурной зависимости коэффициентов активности РЗМ в жидких сплавах приведены в табл. 11. В случае использования гальванического элемента амальгам-

ТАБЛИЦА 11

Изменение термодинамических характеристик при образовании соединений и жидких растворов РЗМ с *p*-элементами

Соединение	$-\Delta H_T^0$, ккал/моль	$-\Delta S_T^0$, энтр. ед.	$-\Delta G_T^0$		Коэффициенты уравнения $\lg \gamma = a - bT^{-1}$		Температурный интервал, °К	Ссылки на литературу
			ккал/моль	$T, ^\circ\text{K}$	a	b		
1	2	3	4	5	6	7	8	9
LaAl ₄	57,7±0,5	19,6±0,4	38,2±0,1	1000	2,973	9 872	953—1123	271
CeAl ₄	52,0±0,7	12,2±0,7	42,1±0,1	900	—	—	—	272
CeAl ₄	63,0±1,3	24,2±1,3	38,8±0,1	1000	3,384	10 530	675—975	272
LaGa ₂	68,6	15,5	53,5	975	5,134	13 853	273,274	275
CeGa ₂	73,2	26,3	47,6	975	7,568	15 173	675—975	275
PrGa ₂	69,4	18,7	51,2	975	5,781	14 091	675—975	277
NdGa ₂	70,5	19,6	51,4	975	6,024	14 200	675—975	278
GdGa ₂	(82)	(48)	35,2	975	10,50	15 908	675—975	279
DyGa ₂	98	66	31	973	7,65	15 078	675—975	280
ErGa ₃	68	36	33	973	—	—	—	281
TuGa ₃	50	23,7	29	873	—	—	—	282
LaIn ₃	51,3	10,5	41,1	975	3,170	10 023	725—975	283
CeIn ₃	57,6	21,1	37,1	975	5,780	11 868	725—975	284
PrIn ₃	55,3	15,5	40,2	975	3,793	10 531	725—975	285
NdIn ₃	55,9	17,0	39,3	975	4,186	10 806	725—975	286
GdIn ₃	47,2±1,2	12,3±1,6	40,1±0,1	773	—	—	673—875	287
ErIn ₃	40,4±2,4	9,7±3,1	33,0±0,2	773	—	—	673—875	287
LaTl ₃	45,3	11,0	34,6	975	2,784	8 679	775—975	283
LaSn ₃	62,7	8,2	54,7	975	4,70	13 900	673—973	288
NdSn ₃	62,1±0,8	12,9±0,9	49,6±0,1	973	—	—	773—973	289
GdSn ₃	53,2±2,0	10,3±2,3	42,2±0,2	973	—	—	773—973	290
LaPb ₃	55,4±1,1	14,2±1,1	41,2±0,2	1000	—0,068	6 618	950—1120	271
CePb ₃	57,6±0,4	17,4±0,5	39,2±0,1	1000	1,744	8 220	700—1033	269
NdPb ₃	47,1±0,6	5,2±0,7	42,5±0,2	873	—	—	796—873	291
GdPb ₃	33,1±0,3	2,26±0,3	31,3±0,1	873	—	—	773—879	292
ErPb ₃	31,9±0,2	3,8±0,2	28,6±0,1	873	—	—	773—873	293
LaBi _x	66,1±0,3	15,1±0,3	52,5±0,1	900	0,844	11 070	753—953	294
CeBi _x	64,9±0,5	15,2±0,6	51,2±0,1	900	2,03	11 400	773—923	295,296

ного типа при исследовании термодинамических свойств сплавов РЗМ с алюминием необходимо учитывать реакцию вытеснения иона РЗМ в электролите алюминием. В работах^{271, 272, 297, 298} указанным моментом пре-небрегали. Этим, вероятно, объясняется некоторое отличие данных²⁷² от²⁹⁹, выполненных в последнем случае методом распределения в системе Al—La—Bi. В последнее время начаты работы по калориметрическому исследованию энталпии смешения РЗМ с алюминием^{297, 298, 300}. В работе³⁰¹ определены методом динамической дифференциальной калориметрии энталпии образования 13 соединений РЗМ со свинцом типа LnPb₃. Авторы³⁰² рассчитали с невысокой точностью коэффициенты активности La, Ce, Nd, Gd и Dy в жидких сплавах на основе висмута. Смит³⁰³ оценил теплоту растворения самария в свинце в 15 ккал на г-атом.

Значения энталпии образования LaSn₃, найденные методом э. д. с.²⁸⁸, высокотемпературной калориметрии растворения^{304, 305} и динамической дифференциальной калориметрии³⁰⁶, согласуются друг с другом. Энталпии образования соединений РЗМ с оловом типа LnSn₃ и относительные парциальные мольные энталпии растворения РЗМ в олове сведены в табл. 12.

ТАБЛИЦА 12

Энталпии образования соединений типа LnSn_3 и энталпии растворения РЗМ в жидкких сплавах на основе олова

РЗМ	$-\Delta H_{\text{LnSn}_3}$, ккал/моль	Температура, °К	Ссылки на литературу	$-\Delta \bar{H}_{\text{Ln}(\text{Sn})}$, ккал/г-ат	Температура, °К	Ссылки на литературу
La	62,7±1,8	773—973	288	61,5±2,0	773—973	288
La	60,6±0,8	273	304	64,4—66,7	725—775	304
La	65,18 (60,25) *	510	306	66,2±0,6	632	305
Ce	54,01 (49,08)	510	306	68,4±0,4	634	305,307
Pr	60,87 (55,94)	520	306	61,3±0,4	750	305
Pr	—	—	—	70,0±2,5	750	308
Nd	70,89 (65,96)	620	306	58±2	750	308
Nd	57,1±0,8	773—973	289	57,1±1,4	773—973	289
Sm	58,48 (53,55)	570	306	53±2	750	308
Sm	53,8	295	309,310	—	—	—
Eu	50,48±1,85	295,7	311	40,4+167 C_{Eu}^{**}	958	311
Gd	49,65±1,65	299,7	312	41,9+225 C_{Gd}	969	312
Gd	53,72 (48,78)	600	306	—	—	—
Gd	48,2±2,0	773—973	290	51,4±2,6	773—973	290
Dy	—	—	—	36,44—34,4 C_{Dy}	957	313
Er	—	—	—	29,25+1,2 C_{Er}	963	313
Yb	50,80 (45,86)	540	306	35,2±0,3	770	305
Yb	42,1	294	314	35,3	857	314
Lu	37,4±0,8***	800	315	—	—	—

* В скобках указаны значения ΔH_{LnSn_3} при 298 °К.

** C_{Ln} — ат. % РЗМ.

*** $= \Delta \bar{H}_{\text{Ln}}$.

Как установлено из магнитных свойств EuSn_3 , YbSn_3 , EuPb_3 и YbPb_3 европий и иттербий в этих соединениях двухвалентны^{316, 317}. Энталпии образования EuSn_3 и YbSn_3 (табл. 12) близки к тем значениям, которые можно получить путем интерполяции из величин энталпий образования соединений типа LnSn_3 соседних трехвалентных РЗМ. Подобную закономерность имеют и соединения РЗМ со свинцом типа LnPb_3 ³⁰¹.

VIII. СПЛАВЫ РЗМ С *s*-и *d*-ЭЛЕМЕНТАМИ

Наиболее полно изученными из этой группы являются магниевые сплавы. Методом Кнудсена исследованы промежуточные соединения систем магния с Ce, Nd, Gd, Dy, Er и Lu³¹⁸. Максимум изменения термодинамических характеристик смещается от состава CeMg_3 к GdMg_2 и далее к LuMg (рис. 4 и 5). В жидкких La—Mg расплавах³¹⁹ максимум изменения энергии Гиббса при смешении компонентов также смешен в сторону LaMg_3 . Изменение энергии Гиббса при образовании 12 соединений состава LnMg (кроме Eu и Yb) в интервале температур 700—800° К исследовалось в работе³²⁰. Результаты^{318, 320} для тяжелых РЗМ заметно различаются. Рассчитаны значения парциальных термодинамических характеристик церия в растворах на основе магния при 1083° К: $\Delta \bar{H}_{\text{Ce}}^{\infty} = -26,8$ ккал/г-ат³²¹, $\Delta \bar{S}_{\text{Ce}}^{\infty} = -9,8$ энтр. ед.³²¹ и $\Delta \bar{G}_{\text{Ce}}^{\infty} = -16,4$ ³²¹ или $-15,5$ ³²² ккал/г-ат. Парциальные термодинамические характеристики магния определены для сплавов Nd—Mg и Sm—Mg³²³. Отрицательное значение энталпии растворения церия в натрии авторы³²⁴ объясняют влиянием примесей.

Достаточно высокая летучесть цинка и его удаленность в электрохимическом ряду от РЗМ позволили исследовать сплавы РЗМ с цинком тензиметрическим методом Кнудсена³²⁵⁻³²⁸ и методом э. д. с.³²⁹⁻³³³. Твердые промежуточные соединения исследованы в системах Ce—Zn³²⁵, Sm—Zn³²⁸, Pr—Zn³²⁷ и Nd—Zn³²⁸, причем в работах^{325, 327} исследовались также жидкие сплавы. Чиотти³³⁴, используя новый метод интегрирования уравнения Гиббса—Дюгема, показал, что некоторые результаты³²⁷ неверны. Значения термодинамических характеристик, полученные в работах^{325, 326}, анализировались нами ранее¹⁷.

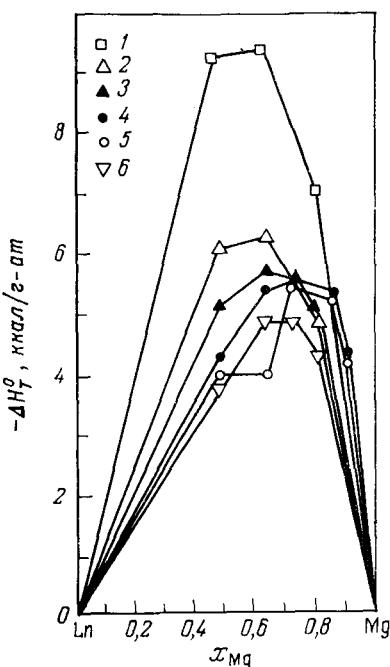


Рис. 4

Рис. 4. Изменение энталпии в процессе образования промежуточных соединений в системах: 1 — Lu—Mg; 2 — Er—Mg; 3 — Gd—Mg; 4 — Nd—Mg; 5 — Ce—Mg; 6 — Dy—Mg³¹⁸

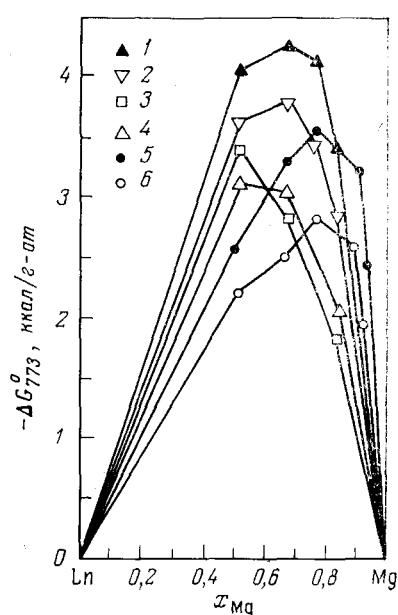
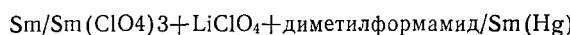


Рис. 5

Рис. 5. Изменение энергии Гиббса в процессе образования промежуточных соединений при температуре 773°К в системах:
1 — Gd—Mg; 2 — Dy—Mg; 3 — Lu—Mg;
4 — Er—Mg; 5 — Nd—Mg; 6 — Ce—Mg³¹⁸.

Методом э. д. с. исследованы сплавы La, Ce и Pr с цинком и кадмием (табл. 13)³²⁹⁻³³³. Поведение La, Ce и Pr в жидких сплавах на основе цинка и кадмия подчиняется закону Генри. В работе³³³ методом сравнительного расчета оценены также энталпии образования NdZn₁₁, NdCd₁₁ и SmCd₁₁, равные —86,16; —69,65 и —68,34 ккал/моль соответственно. Изменение энергии Гиббса при образовании соединений типа LnCd в зависимости от порядкового номера РЗМ колеблется около —7 ккал/г-ат³²⁰. Результаты термодинамического исследования системы Sm—Hg методами тензиметрии³³⁵ и э. д. с.³³⁶ не согласуются друг с другом, особенно по значениям энталпии и энтропии (различаются по знаку). По-видимому, интерпретация э. д. с. цепи



требует более пристального внимания.

ТАБЛИЦА 13

Изменение термодинамических характеристик при образовании соединений РЗМ с цинком и кадмием типа LnMe_{11}

Соединение	$-\Delta H_T^0$, ккал/моль	$-\Delta S_T^0$, энтр. ед.	$-\Delta G_{723}^0$, ккал/моль	Температурный интервал, °К	Ссылки на литературу
LaZn ₁₁	97,4	53,3	56,2		329
LaZn ₁₁	93,6 ± 0,2	49,1 ± 0,2	55,6 ± 0,1	715—1022	330,332
LaZn ₁₁	92,58 ± 0,18	48,02 ± 0,24	57,85 ± 0,02	705—793	333
CeZn ₁₁	86,3 ± 0,6	42,9 ± 0,9	53,1 ± 0,4	723—1020	331,332
CeZn ₁₁	87,85 ± 0,18	44,98 ± 0,21	55,31 ± 0,09	710—1018	333
CeZn ₁₁	92,32	46,7	58,56		325
PrZn ₁₁	85,26 ± 0,19	42,65 ± 0,25	54,42 ± 0,04	696—875	333
PrZn ₁₁	89,35	45,48	56,47		327
NdZn ₁₁	91,93	50,56	55,50		328
LaCd ₁₁	72,34 ± 0,17	48,58 ± 0,22	40,83 ± 0,03	670—804	333
CeCd ₁₁	70,52 ± 0,15	44,57 ± 0,21	38,29 ± 0,03	638—884	333
PrCd ₁₁	69,07 ± 0,23	44,82 ± 0,31	36,26 ± 0,06	635—825	333

Методом э. д. с. с твердым электролитом — анионным проводником определены термодинамические характеристики LaIr_2 ^{337, 338} и промежуточных соединений системы Ce—Ir^{338, 339}. Изменения энергии Гиббса (в ккал/моль) при образовании LaIr_2 и CeIr_2 в интервале температур 950—1200° К описываются уравнениями:

$$\Delta G_{\text{LaIr}_2}^0 (\pm 0,45) = -(44,0 \pm 2) + (1,13 \pm 2) \cdot 10^{-3}T,$$

$$\Delta G_{\text{CeIr}_2}^0 (\pm 4) = -(62,5 \pm 4) + (0,10 \pm 3,3) \cdot 10^{-3}T.$$

Термодинамические характеристики CeIr_3 , CeIr_5 и Ce_2Ir_7 мало отличаются от таковых для CeIr_2 .

Гингерих с сотр.^{340—342} установили высокую устойчивость газообразных моноауридов. Энергия диссоциации их имеет следующие значения (в ккал/моль): LaAu ($79,5 \pm 5,0$), CeAu ($75,5 \pm 3,5$), PrAu ($73,0 \pm 5,0$), NdAu ($69,5 \pm 6,0$), TbAu ($66,8$), HoAu (60 ± 3) и LuAu ($78,5$). При переходе от HoAu к HoAg энергия диссоциации уменьшается от $59,7 \pm 3$ до $28,6 \pm 4$ ккал/моль³⁴¹. В работе³⁴² рассчитаны энергии атомизации диауридов Lu , Ho и Tb . Расчет энергий связи в моно- и диауридах РЗМ с использованием модели одинарной полярной связи Полинга приводит к хорошему согласию с экспериментом. Значения энергии диссоциации EuAg определены экспериментально ($31,0 \pm 3,0$ ккал/моль) и рассчитаны теоретически по модели Полинга ($33,4$ ккал/моль)³⁴³.

IX. ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ

По свойствам исходных компонентов методом Гильдебранда — Мотта нами рассчитаны³⁴⁴ значения энергии взаимообмена 14 РЗМ с различными элементами для 1078 систем. Наиболее положительны значения энергии взаимообмена у большинства РЗМ (за исключением Eu и Yb) с s^1 -элементами. Отрицательные значения энергии взаимообмена характерны для всех РЗМ с p -элементами. Энергии взаимообмена европия и иттербия, по сравнению с другими РЗМ, больше с d^5 -элементами и меньше с s -элементами.

Значения энергии Гиббса и энталпии образования соединений европия и иттербия укладываются в общий ход значений рассматриваемых

характеристик соединений типа LnSn_3 (табл. 12) и LnPb_3 ³⁰¹, моносульфидов (табл. 4) и дикарбидов (табл. 8) по ряду РЗМ. У полуторных окислов (табл. 2), моноарсенидов (табл. 6), трихлоридов (табл. 1) и трифторидов значения энергии Гиббса и энталпии образования более положительны для соединений европия и иттербия, чем для соединений соседних с ними РЗМ. По данным^{345, 346} взаимодействие кальция и кадмия энергетически более выгодно с европием и иттербием, чем с соседними РЗМ. Указанные особенности термодинамических характеристик соединений европия и иттербия среди рассматриваемых характеристик соединений других РЗМ определяются, по-видимому, характером взаимодействия разных элементов с 5d-электронами РЗМ.

Если для образования соединения необходимо три валентных электрона РЗМ, то в случае европия и иттербия, которые имеют в металлическом состоянии при стандартных условиях только два валентных электрона⁶, наблюдаются 4f—5d-переходы, сопровождающиеся увеличением количества валентных электронов до трех и энергетическими затратами на эти переходы (22 ± 2 ккал/моль Eu и 9 ± 2 ккал/моль Yb). При этом изменение энергии Гиббса и энталпии меньше при образовании соединений европия или иттербия, чем при образовании однотипных соединений соседних РЗМ.

В случае, когда значения энталпии образования соединений европия или иттербия укладываются в общий ряд значений энталпии образования соединений РЗМ, предполагается³¹⁵, что третий валентный электрон РЗМ (5d-электрон^{6, 317}) не участвует в химической связи (или его энергетический вклад в связь мал), коллективизирован и обеспечивает металлическую проводимость. Подобного типа соединения европия и иттербия (например, монохалькогениды¹⁷⁹), у которых (т. е. у Eu и Yb) только два валентных электрона¹⁷⁹, могут оказаться полупроводниками или изоляторами.

Случай термохимического поведения среди РЗМ европия и иттербия, при котором взаимодействие нередкоземельного элемента энергетически более выгодно с европием и иттербием, чем с соседними РЗМ, обсудим с точки зрения конфигурационной модели вещества, развиваемой Самсоновым с сотр.^{348–350}, на примере сплавов РЗМ с кальцием. Валентные электроны кальция в возбужденном состоянии содержат не более одного d-электрона на атом и стремятся к d⁰-конфигурации. Валентные электроны РЗМ (кроме Eu и Yb) имеют 1—2 d-электрона на атом и также стремятся к d⁰-конфигурации. В системе Ca—РЗМ каждый компонент стремится отдать свой валентный d-электрон другому компоненту. Это приводит к антагонизму между Ca и РЗМ, к расслаиванию жидких сплавов на две фазы⁶ и к положительным значениям энергии Гиббса, энталпии и энтропии смешения компонентов³⁴⁶. Европий и иттербий не имеют 5d-электронов и смешиваются с кальцием с уменьшением энталпии³⁴⁶.

В соединениях типа LnN и LnIr_2 лантан трехвалентен, церий четырехвалентен⁶ («истинная» валентность определяется количеством электронов, делокализованных с данного атома³⁵¹). Изменение энергии Гиббса и энталпии больше при образовании CeN и CeIr_2 , чем LaN и LaIr_2 соответственно. Такое сочетание термодинамических характеристик соединений лантана и церия указывает, что энергетический вклад четвертого валентного электрона церия в химическую связь с азотом и иридием достаточно большой, тем более, что и на увеличение количества валентных электронов церия от трех в чистом металле до четырех в соединении требуется энергия ~ 50 ккал/г-ат³⁶. Для самария установлено³⁵², что изменение числа валентных электронов от трех в металле

до двух в соединении сопровождается изменением энергии Гиббса и энталпии $6,2 \pm 1,7$ ккал/г-ат при стандартных внешних условиях.

Ход энергии Гиббса и энталпии образования бинарных соединений РЗМ в зависимости от порядкового номера элемента имеет сложный характер. При переходе от трихлоридов к окислам РЗМ происходит обращение ряда устойчивости. Если в ряду трихлоридов наблюдается максимальное изменение энталпии при образовании LaCl_3 (табл. 1), то в ряду La_2O_3 — Gd_2O_3 — Lu_2O_3 — при образовании Lu_2O_3 (табл. 2). Энталпия образования дикарбидов (табл. 8) и дигидридов (табл. 10) РЗМ остается практически постоянной от лантана до лютения. Ход энталпии образования твердых соединений по ряду РЗМ рассматривался на основе представлений об энергии стабилизации кристаллическим полем ^{1, 3, 34, 353, 354}, энергии промотирования и кратности связей ^{355, 356}. Установленные зависимости носят преимущественно качественный характер.

Энергии диссоциации газообразных соединений РЗМ уменьшаются по ряду от лантана к европию и от гадолиния к иттербию. Как показал Чаркин ³⁵⁷ изменение энергии диссоциации соединений по ряду РЗМ определяется ходом энергии возбуждения валентных электронных конфигураций РЗМ. В работах ^{16, 165} установлена также зависимость энергии диссоциации соединений от доли участия d -электронов РЗМ в образовании химических связей. Однако остается неясной природа взаимосвязи между значениями энергии диссоциации моноокислов или моносульфидов РЗМ и одним и тем же рядом значений доли участия d -электронов, рассчитанных ³⁵⁸ на основании свойств только РЗМ. По-видимому, доли участия $4f$ -, $5d$ -, $6s$ - и $6p$ -валентных электронов РЗМ в образовании химических связей и тем самым набор валентных электронных конфигураций все-таки могут изменяться при переходе от одного к другому классу соединений (особенно твердых) РЗМ. Это и приводит к разному изменению термодинамических характеристик твердых соединений по ряду РЗМ. Предложенное объяснение хода энергии Гиббса или энталпии образования соединений по ряду РЗМ согласуется с работой Гшнейднера ³⁵⁹, который установил из 33 рядов соединений РЗМ 4 типа зависимости между степенью участия $4f$ -электронов в химической связи и порядковым номером элемента.

В заключение отметим, что термодинамические характеристики соединений РЗМ использовались ^{191, 360} для оценки типа химической связи. Сравнение экспериментальных и вычисленных значений энталпии образования интерметаллических соединений РЗМ показало ³⁶⁰, что в промежуточных соединениях систем РЗМ — магний существует преимущественно металлический тип связи; в сплавах РЗМ с p -элементами существует значительная доля ионно-ковалентной связи. Таким образом, исследование термодинамики взаимодействия РЗМ с разными химическими элементами позволяет сделать некоторые выводы о характере участвующих в образовании химической связи валентных электронов и о типе связи в образующихся соединениях.

ЛИТЕРАТУРА

1. К. Б. Яцимирский, Н. А. Костромина, З. А. Щека, Н. К. Давиденко, Е. Е. Кресс, В. И. Ермоленко, Химия комплексных соединений редкоземельных элементов, «Наукова Думка», Киев, 1966.
2. М. Х. Карапетянц, М. Л. Карапетянц, Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ, «Химия», М., 1968.
3. Г. А. Крестов, Термохимия соединений редкоземельных и актиноидных элементов, Атомиздат, М., 1972.
4. R. H. Schumm, D. D. Wagman, S. Bailey, W. H. Evans, V. B. Parker, Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties Tables for the Lanthanide (Rare Earth) Elements, NBS, Washington, 1973.

5. В. В. Серебренников, Химия редкоземельных элементов, Том I, Изд. Томского ун-та, Томск, 1959.
6. К. А. Гиннейдер, Сплавы редкоземельных металлов, «Мир», М., 1965.
7. R. L. Montgomery, U. S. Bur. Mines, Rept. Invest., 1959, 5468.
8. R. E. Thoma, Progress in the Science and Technology of the Rare Earths, Vol. 2, Ed. L. Eyring, Pergamon Press, Oxford, 1966, стр. 90.
9. Л. Р. Бацанова, Усп. химии, 40, 945 (1971).
10. Э. Веструм, Успехи в химии и технологии редкоземельных элементов, «Металлургия», М., 1970, стр. 310.
11. E. F. Westrum мл., см. ¹³, т. 2, стр. 35.
12. E. F. Westrum мл., Lanthanide/Actinide Chemistry, Am. Chem. Soc., Washington, 1967.
13. E. F. Westrum мл., Progress in the Science and Technology of the Rare Earths, Vol. 3, Ed. L. Eyring, Pergamon Press, Oxford, 1968, стр. 459.
14. Ch. E. Holley, E. J. Huber, F. B. Baker, Там же, стр. 343.
15. K. A. Gschneidner мл., N. Kippenhan, Thermochemistry of the Rare Earth Carbides, Nitrides, Sulfides for Steelmaking, Rare Earth Inf. Center, Iowa State University, Ames, Iowa, 1971.
16. С. П. Гордиенко, Б. В. Феночка, В. В. Фесенко, Редкоземельные металлы и их тугоплавкие соединения, «Наукова Думка», Киев, 1971.
17. А. П. Баянов, ЖФХ, 45, 1889 (1971).
18. H. Bommer, E. Hohmann, Ztschr. anorg. allg. Chem., 248, 357 (1941).
19. H. Bommer, E. Hohmann, Там же, 248, 373 (1941).
20. H. Bommer, E. Hohmann, Там же, 248, 383 (1941).
21. C. Matignon, Ann. Chim. Phys., 8, 243 (1906).
22. C. Matignon, Там же, 10, 104 (1907).
23. F. H. Spedding, C. F. Miller, J. Am. Chem. Soc., 74, 3158 (1952).
24. F. H. Spedding, C. F. Miller, Там же, 74, 4195 (1952).
25. F. H. Spedding, J. F. Flynn, Там же, 76, 1474 (1954).
26. R. L. Montgomery, U. S. Bur. Mines, Rept. Invest., 1959, 5445.
27. R. L. Montgomery, T. Hubert, Там же, 1959, 5525.
28. J. M. Stuve, Там же, 1965, 6697.
29. J. M. Stuve, Там же, 1965, 6640.
30. J. M. Stuve, Там же, 1967, 7046.
31. J. M. Stuve, Там же, 1967, 6902.
32. О. Г. Поляченок, Кандид. диссерт., ЛГУ, Л., 1963.
33. L. R. Morss, J. Phys. Chem., 75, 392 (1971).
34. Г. А. Крестов, Н. В. Крестова, Радиохимия, 11, 62 (1969).
35. K. A. Gschneidner мл., J. Less-Common Metals, 17, 13 (1969).
36. А. П. Баянов, Ю. А. Афанасьев, ЖФХ, 47, 1412 (1973).
37. В. М. Латимер, Окислительное состояние элементов и их потенциалы в водных растворах, ИЛ, М., 1954.
38. M. X. Karapetyan, ЖФХ, 28, 353 (1954).
39. R. M. Swift, D. White, J. Am. Chem. Soc., 79, 3641 (1957).
40. К. Б. Яцимирский, Изв. АН СССР, ОХН, 1948, 648.
41. F. Weigel, H. Gang, Chem. Ber., 94, 1548 (1961).
42. S. J. Ashcroft, C. T. Mortimer, J. Less-Common Metals, 14, 403 (1965).
43. М. В. Смирнов, П. М. Усов, ДАН, 151, 862 (1963).
44. М. В. Смирнов, В. С. Лбов, Труды ин-та электрохимии УФ АН СССР, 1966, вып. 8, 3.
45. Л. А. Внучкова, А. П. Баянов, В. А. Дегтярь, В. В. Серебренников, Изв. вузов, Цветная металлургия, 1972, № 3, 115.
46. А. П. Баянов, Л. А. Внучкова, В. В. Серебренников, Там же, 1972, № 4, 77.
47. L. M. Ferris, J. C. Mailen, F. J. Smith, J. Inorg. Nucl. Chem., 34, 491 (1972).
48. C. R. Machlan, C. T. Stubblefield, L. Eyring, J. Am. Chem. Soc., 77, 2975 (1955).
49. C. T. Stubblefield, L. Eyring, Там же, 77, 3004 (1955).
50. L. R. Morss, H. O. Hang, J. Chem. Thermod., 5, 513 (1973).
51. О. Г. Поляченок, Г. И. Новиков, ЖНХ, 8, 1567 (1963).
52. Г. И. Новиков, О. Г. Поляченок, ЖНХ, 8, 1053 (1963).
53. О. Г. Поляченок, Г. И. Новиков, Вестник ЛГУ, 1963, № 16, 134.
54. О. Г. Поляченок, Г. И. Новиков, ЖНХ, 8, 1649 (1963).
55. О. Г. Поляченок, Г. И. Новиков, ЖОХ, 33, 2797 (1963).
56. Г. И. Новиков, О. Г. Поляченок, ЖНХ, 7, 1209 (1962).
57. A. G. Turnbull, J. A. Watts, Austral. J. Chem., 16, 947 (1963).
58. R. H. Valentine, T. F. Jambois, J. L. Margrave, J. Chem. Eng. Data, 9, 184 (1964).
59. Г. И. Новиков, О. Г. Поляченок, Усп. химии, 33, 732 (1964).
60. D. A. Johnson, J. Chem. Soc. (A), 1969, 2578.
61. T. Petzel, O. Greis, Ztschr. anorg. allg. Chem., 388, 137 (1972).
62. О. Г. Поляченок, ЖНХ, 10, 1939 (1965).

63. О. Г. Поляченок, ЖНХ, 12, 851 (1967).
64. Ю. В. Кондратьев, Р. Б. Добротин, А. В. Суворов, А. М. Герман, Вестник ЛГУ, 1967, № 22, 128.
65. Р. Б. Добротин, Ю. В. Кондратьев, А. В. Суворов, Общая и прикладная химия, «Вышайшая школа», Минск, 1969, вып. 1, 61.
66. Т. Н. Резухина, Т. Ф. Сысоева, Б. С. Покарев, В. В. Славинский, Материалы 3-го Всес. симп. по химии неорганических фторидов, Одесса, 1972.
67. Т. Н. Резухина, Т. Ф. Сысоева, М. И. Холохонова. Тезисы докл. на 6-ой Всес. конф. по калориметрии, «Мецнериба», Тбилиси, 1973.
68. W. H. Skelton, J. W. Patterson, J. Less-Common Metals, 31, 47 (1973).
69. L. Brewer, L. A. Bromley, P. W. Gilles, N. L. Logfren, Chemistry and Metallurgy of Miscellaneous Materials, Ed. L. L. Quill, Div. IV, McGraw-Hill, N. Y., 1950, 76 (1950).
70. D. Brown, Halides of the Lanthanides and Actinides, John Wiley and Sons, London — New York — Sydney, 1968.
71. У. Д. Вертигин, В. П. Маширев, Н. Г. Рябцев, В. И. Тарасов, Б. Д. Рогозкин, И. В. Коробов, Термодинамические свойства неорганических веществ, Атомиздат, М., 1965.
72. К. Е. Уикс, Ф. Е. Блок, Термодинамические свойства 65 элементов, их окислов, галогенидов, карбидов и нитридов, «Металлургия», М., 1965.
73. C. Wicks, F. Block, U. S. Bur. Mines Bull., 1963, 605.
74. T. P. Perros, T. R. Munson, C. B. Naeser, J. Chem. Educ., 30, 402 (1953).
75. М. Х. Карапетьянц, Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, 20, 10 (1955).
76. E. Rudzites, H. Feder, W. Hubbard, J. Phys. Chem., 69, 2305 (1965).
77. А. Д. Финогенов, ЖФХ, 45, 1586 (1971).
78. О. Г. Поляченок, Общая и прикладная химия, «Вышайшая школа». Минск, 1969, вып. 1, 74.
79. М. Х. Карапетьянц, ЖФХ, 30, 593 (1956).
80. D. E. Wilcox, L. A. Bromley, Ind. Eng. Chem., 55, 32 (1963).
81. Н. Ф. Филиппенко, Е. В. Морозов, И. И. Гиричева, К. С. Краснов, Изв. вузов, Химия и химическая технология, 15, 1416 (1972).
82. J. M. Haschke, J. Chem. Thermod., 5, 283 (1973).
83. J. M. Haschke, H. A. Eick, J. Phys. Chem., 74, 1806 (1970).
84. Л. Г. Мищенко, Т. С. Назарова, Ю. И. Поляков, А. А. Розен, ЖНХ, 18, 921 (1973).
85. A. V. Hariharan, H. A. Eick, High Temp. Sci., 4, 379 (1972).
86. K. Zmbov, J. Margrave, J. Phys. Chem., 70, 3167 (1966).
87. K. Zmbov, J. Margrave, Там же, 70, 3379 (1966).
88. О. Г. Поляченок, ЖФХ, 40, 2644 (1966).
89. О. Г. Поляченок, Термодинамические и термохимические константы, «Наука», М., 1970.
90. Г. П. Дудчик, О. Г. Поляченок, Г. И. Новиков, ЖФХ, 43, 2145 (1969).
91. Г. П. Дудчик, О. Г. Поляченок, Г. И. Новиков, ЖНХ 14, 3165 (1969).
92. О. Г. Поляченок, Г. П. Дудчик, О. Н. Комшилова, Г. И. Новиков, Пятая Всес. конф. по калориметрии, 21—25 июня 1971 г., Расширенные тезисы докладов, Изд. МГУ, М., 1971.
93. Г. П. Дудчик, Кандид. диссерт. Белорусский технологический институт им. С. М. Кирова, Минск, 1970.
94. О. Г. Поляченок, Автореф. докт. диссерт., ЛГУ, Л., 1972.
95. A. V. Hariharan, H. A. Eick, High Temp. Sci., 4, 91 (1972).
96. A. V. Hariharan, N. A. Fishel, H. A. Eick, Там же, 4, 405 (1972).
97. А. Д. Червонный, ВИНИТИ, 1973, Деп. № 7445—73; РЖХим., 1974, 8Б655.
98. E. J. Huber, C. E. Holley, J. Am. Chem. Soc., 75, 3594 (1953).
99. W. Muthmann, L. Weiss, Ann., 331, I (1904).
100. J. E. Moose, S. W. Parr, J. Am. Chem. Soc., 46, 2656 (1924).
101. W. A. Roth, U. Wolf, O. Fritz, Ztschr. Electrochem., 46, 42 (1940).
102. W. Blitz, Ztschr. anorg. allg. Chem., 71, 427 (1911).
103. E. J. Huber, C. E. Holley, J. Am. Chem. Soc., 75, 5645 (1953).
104. F. H. Spedding, R. E. Elerts, A. W. Naumann, U. S. At. En. Com. Rept., 1959, 934.
105. F. B. Baker, E. Huber мл., Ch. E. Holley мл., N. H. Krikorian, J. Chem. Thermod., 3, 77 (1971).
106. Ф. А. Кузнецов, Т. Н. Резухина, А. Н. Голубенко, ЖФХ, 34, 1010 (1960).
107. A. Mah, U. S. Bur. Mines, Rept. Invest., 1961, 5676.
108. E. J. Huber, C. E. Holley, J. Am. Chem. Soc., 74, 5530 (1952).
109. E. J. Huber, C. O. Matthews, C. E. Holley, Там же, 77, 6493 (1955).
110. F. B. Baker, G. C. Fitzgibbon, D. Pavone, C. E. Holley мл., L. D. Hansen, E. J. Lewis, J. Chem. Thermod. 4, 621 (1972).
111. E. J. Huber мл., G. C. Fitzgibbon, Ch. E. Holley мл., J. Phys. Chem., 68, 2720 (1964).
112. G. C. Fitzgibbon, E. J. Huber мл., Ch. E. Holley мл., J. Chem. Thermod., 4, 349 (1972).

113. *E. J. Huber, C. E. Holley*, J. Am. Chem. Soc., 77, 1444 (1955).
114. *E. J. Huber, E. L. Head, C. E. Holley*, J. Phys. Chem., 60, 1457 (1956).
115. *E. J. Huber* м.л., *G. C. Fitzgibbon, C. E. Holley*, J. Chem. Thermod., 3, 643 (1971).
116. *E. J. Huber, E. L. Head, C. E. Holley*, J. Phys. Chem., 61, 1021 (1957).
117. *E. J. Huber, E. L. Head, C. E. Holley*, Там же, 60, 1582 (1956).
118. *E. J. Huber, E. L. Head, C. E. Holley*, Там же, 64, 379 (1960).
119. *E. J. Huber, E. L. Head, C. E. Holley*, Там же, 64, 1768 (1960).
120. *G. C. Fitzgibbon, C. E. Holley, I. Wadsö*, Там же, 69, 2464 (1965).
121. *H. Von Wartenberg*, Ztschr. anorg. allg. Chem., 299, 227 (1959).
122. *C. T. Stubblefield, H. Eick, L. Eyring*, J. Am. Chem. Soc., 78, 3018 (1956).
123. *G. C. Fitzgibbon, E. J. Huber* м.л., *Ch. E. Holley* м.л., Rev. Chim. miner., 10, 29 (1973).
124. *L. Eyring, H. R. Lohr, B. B. Cunningham*, J. Am. Chem. Soc., 74, 1186 (1952).
125. *C. T. Stubblefield, H. Eick, L. Eyring*, Там же, 78, 3877 (1956).
126. *G. C. Fitzgibbon*, цит. по ¹⁴.
127. *E. W. Westrum, F. Grönvold*, Thermodynamics of nuclear materials, IAEA, Vienna, 1962.
128. *Ф. А. Кузнецов, В. И. Белый, Т. Н. Резухина, Я. И. Герасимов*, ДАН, 139, 1405 (1961).
129. *Т. Н. Резухина, В. И. Лаврентьев, В. А. Левицкий, Ф. А. Кузнецов*, ЖФХ, 35, 1367 (1961).
130. *Ф. А. Кузнецов*, Автореф. кандид. диссерт., МГУ, М., 1961.
131. *T. L. Markin, M. H. Rand*, Thermodynamics, Vol. I, IAEA, Vienna, 1966.
132. *G. Brauer, K. A. Gingerich, U. Holtschmidt*, J. Inorg. Nucl. Chem., 16, 77 (1960).
133. *D. J. M. Bevan, J. Cordis*, Там же, 26, 1509 (1964).
134. *U. Lott, H. Rickert, C. Keller*, Там же, 31, 3427 (1969).
135. *J. L. Burnett, B. B. Cunningham*, Proc. Fourth Conference on Rare Earth Research, Gordon and Breach Science Publ., Inc., N. Y., 1965.
136. *G. J. McCarthy, W. B. White*, J. Less-Common Metals, 22, 409 (1970).
137. *Г. Герцберг*, Спектры и строение двухатомных молекул, ИЛ, М., 1949.
138. *A. G. Gaydon*, Dissociation Energies and Spectra of Diatomic Molecules, Charman and Hall, London, 1953.
139. *L. Brewer*, Chem. Rev., 52, 1 (1953).
140. *W. A. Chupka, M. G. Inghram, P. F. Porter*, J. Chem. Phys., 24, 792 (1956).
141. *P. N. Walsh, H. W. Goldstein, D. White*, J. Am. Ceram. Soc., 43, 229 (1960).
142. *H. W. Goldstein, P. N. Walsh, D. White*, J. Phys. Chem., 65, 1400 (1961).
143. *D. White, P. N. Walsh, L. L. Ames, H. W. Goldstein*, Thermodynamics of Nuclear Materials, IAEA, Vienna, 1962.
144. *L. L. Ames*, Diss. Abstr., 26, 3643 (1965).
145. *L. L. Ames, P. N. Walsh, D. White*, J. Phys. Chem., 71, 2707 (1967).
146. *S. Smoes, J. Drowart, G. Verhaegen*, J. Chem. Phys., 43, 732 (1965).
147. *P. Coppens, S. Smoes, J. Drowart*, Trans. Faraday Soc., 64, 630 (1968).
148. *R. J. Ackermann, E. G. Rauch*, J. Chem. Thermod., 3, 445 (1971).
149. *R. J. Ackermann, E. G. Rauch*, Там же, 3, 609 (1971).
150. *R. J. Ackermann, E. G. Rauch*, Там же, 3, 643 (1971).
151. *P. Walsh, D. Dever, D. White*, J. Phys. Chem., 65, 1410 (1961).
152. *P. Coppens, S. Smoes, J. Drowart*, Trans. Faraday Soc., 63, 537 (1967).
153. *J. Haschke, H. Eick*, J. Phys. Chem., 73, 374 (1969).
154. *M. W. Evans*, Nat. Nuclear Energy Ser., Div. IY, 19 B, 312 (1950).
155. *O. Kubaschewski, E. L. Evans*, Metallurgical Thermochemistry, Pergamon Press, London, 1956.
156. *С. А. Семенович, В. М. Сергеева, А. Д. Финогенов*, Сб. Химическая связь в кристаллах, «Наука и техника», Минск, 1969.
157. *А. Д. Финогенов*, Автореф. кандид. диссерт., Институт стали и сплавов, М., 1969.
158. *А. Д. Финогенов*, ЖФХ, 46, 1049 (1972).
159. *С. П. Гордиенко, В. В. Фесенко, Б. В. Феночка*, Труды Всес. симп. по физическим свойствам и электронному строению редкоземельных металлов и их соединений, «Наукова Думка», Киев, 1968.
160. *Б. В. Феночка, С. П. Гордиенко, В. В. Фесенко*, Сб. Редкоземельные металлы и их соединения, «Наукова Думка», Киев, 1970.
161. *С. П. Гордиенко, В. В. Фесенко, Б. В. Феночка, А. А. Лысенко*, ЖФХ, 45, 1932 (1971).
162. *E. D. Cater, R. P. Steiger*, J. Phys. Chem., 72, 2231 (1968).
163. *Б. В. Феночка, С. П. Гордиенко, В. В. Фесенко*, ЖФХ, 44, 2033 (1970).
164. *С. П. Гордиенко, Е. А. Гусева, А. Г. Турчинин, Б. В. Феночка, В. В. Фесенко*, Сб. Химическая связь в полупроводниках и полуметаллах, «Наука и техника», Минск, 1972.
165. *С. П. Гордиенко, Б. В. Феночка*, ЖФХ, 48, 493 (1974).
166. *A. V. Hariharan, H. A. Fick*, High Temp. Sci., 3, 123 (1971).
167. *E. G. King, W. W. Weller*, U. S. Bur. Mines, Rept. Invest., 1959, 5485.

168. С. П. Гордиенко, Б. В. Феночка, ВИНИТИ, 1972, Деп. № 5016—72.
169. С. П. Гордиенко, Б. В. Феночка, ЖФХ, 46, 2680 (1972).
170. Б. В. Феночка, С. П. Гордиенко, Там же, 47, 2445 (1973).
171. E. D. Cater, T. E. Lee, E. W. Johnson, E. G. Rauch, H. Eick, J. Phys. Chem., 69, 2864 (1965).
172. P. Coppens, S. Smoes, J. Drowart, Trans. Faraday Soc., 63, 2140 (1967).
173. S. Smoes, P. Coppens, C. Bergman, J. Drowart, Там же, 65, 628 (1969).
174. K. A. Gingerich, C. Pupp, B. E. Campbell, High Temp. Sci., 4, 231 (1972).
175. J. Fries, E. D. Cater, Nucl. Sci. Abstr., 22, 27515 (1968).
176. C. Bergman, P. Coppens, J. Drowart, S. Smoes, Trans. Faraday Soc., 66, 800 (1970).
177. R. Y. Ni, P. G. Wahlbeck, High Temp. Sci., 4, 326 (1972).
178. А. А. Лысенко, Автореф. кандид. диссерт., Институт проблем материаловедения АН УССР, Киев, 1971.
179. А. В. Голубков, Е. В. Гончарова, В. П. Жузе, Г. М. Логинов, В. М. Сергеева, И. А. Смирнов, Физические свойства халькогенидов редкоземельных элементов, «Наука», Л., 1973.
180. А. Б. Агаев, К. А. Шарифов, Уч. зап. Азерб. ун-та, сер. хим. наук, 1972, № 3, 72.
181. К. Н. Шарифов, З. Ш. Караев, Т. Х. Азизов, Изв. АН СССР, Неорг. материалы, 3, 719 (1967).
182. А. П. Сомов, А. В. Никольская, Я. И. Герасимов, Там же, 9, 575 (1973).
183. B. Neumann, C. Kröger, C. Haebler, Ztschr. anorg. allg. Chem., 196, 65 (1931).
184. B. Neumann, C. Kröger, H. Kunz, Там же, 207, 133 (1932).
185. B. Neumann, C. Kröger, H. Kunz, Там же, 207, 147 (1932).
186. B. Neumann, C. Kröger, H. Kunz, Там же, 218, 379 (1934).
187. R. Hanks, M. M. Faktor, Trans. Faraday Soc., 63, 1130 (1967).
188. B. И. Горячева, А. В. Никольская, Я. И. Герасимов, ДАН, 197, 389 (1971).
189. B. И. Горячева, А. В. Никольская, Я. И. Герасимов, Там же, 199, 380 (1971).
190. B. И. Горячева, А. В. Никольская, Я. И. Герасимов, Там же, 199, 632 (1971).
191. B. И. Горячева, Автореф. кандид. диссерт., МГУ, М., 1971.
192. K. A. Gingerich, Rare Earth Research, Vol. 2, Gordon and Breach Sci. Publ., New York — London, 1964.
193. W. A. Chupka, J. Berkowith, C. F. Giese, M. G. Inghram, J. Phys. Chem., 62, 111 (1958).
194. C. L. McCabe, U. S. At. Energy Comm. Rept., 1960, 7432.
195. G. F. Wakefield, A. H. Daane, F. H. Spedding, Proc. Fourth Conference on Rare Earth Research, Ed. L. Eyring, Gordon and Breach, New York — London — Paris, 1965.
196. D. D. Jackson, G. W. Barton, O. H. Krikorian, R. S. Newbyry, Thermodynamics of Nuclear Materials, IAEA, Vienna, 1962.
197. R. H. Flowers, Res. Group, U. K. Atomic Energy Author, NAERE-R, 1965, 5012; РЖМеталлургия, 1966, 3A32.
198. C. L. Hoenig, N. D. Stout, P. C. Nordine, J. Am. Ceram. Soc., 50, 385 (1967).
199. R. L. Faircloth, R. H. Flowers, F. C. Pummery, J. Inorg. Nucl. Chem., 30, 499 (1968).
200. J. Guthbert, R. L. Faircloth, R. H. Flowers, F. C. Pummery, Proc. Brit. Ceram. Soc., 8, 155 (1967).
201. P. Winchell, N. L. Baldwin, J. Phys. Chem., 71, 4476 (1967).
202. D. F. Avery, J. Guthbert, C. Silk, J. Appl. Phys., 18, 1133 (1967).
203. C. A. Stearns, F. J. Kohl, J. Chem. Phys., 54, 5180 (1971).
204. R. E. Gebelt, H. A. Eick, Там же, 44, 2872 (1966).
205. R. E. Gebelt, H. A. Eick, Thermodynamics, Vol. I, IAEA, Vienna, 1966.
206. J. M. Haschke, H. A. Eick, J. Phys. Chem., 72, 1697 (1968).
207. R. L. Seiver, H. A. Eick, Proc. 8th Rare Earth, Research Conf., Bur. Mines, Reno, Nevada, 1970.
208. N. D. Stout, C. L. Hoenig, P. C. Nordine, J. Am. Ceram. Soc., 52, 145 (1969).
209. Г. М. Кыштобаева, Е. И. Смагина, В. С. Кузев, ЖФХ, 44, 1405 (1970).
210. Г. М. Кыштобаева, Автореф. кандид. диссерт., АН Киргиз. ССР, Фрунзе, 1970.
211. Н. Л. Антонова, В. С. Кузев, ВИНИТИ, 1972, Деп. № 4530; РЖХим., 1972, 21Б780.
212. G. Balducci, J. Chem. Phys., 43, 2136 (1965).
213. G. Balducci, A. Capalbi, G. De Maria, M. Guido, Там же, 50, 1969 (1969).
214. G. Balducci, A. Capalbi, G. de Maria, M. Guido, Там же, 51, 2871 (1969).
215. G. Balducci, G. De Maria, M. Guido, Там же, 51, 2876 (1969).
216. K. Gingerich, Там же, 50, 2255 (1969).
217. D. L. Cocke, K. A. Gingerich, Там же, 76, 2332 (1972).
218. E. E. Filby, L. L. Ames, High Temp. Sci., 3, 41 (1971).
219. E. E. Filby, L. L. Ames, J. Phys. Chem., 75, 848 (1971).
220. E. E. Filby, L. L. Ames, High Temp. Sci., 4, 160 (1972).
221. E. E. Filby, L. L. Ames, Inorg. Nucl. Chem. Letters, 8, 855 (1972).
- 222 Н. Л. Антонова, В. С. Кузев, ЖФХ, 47, 2446 (1973).

223. *G. Balducci, G. De Maria, M. Guido*, *J. Chem. Phys.*, **56**, 1431 (1972).
224. *J. S. Anderson, A. N. Bagshaw*, *Les Elements des terres rares*, Colloq. int. CNRS, № 180/1, Paris, 1970.
225. *J. S. Anderson, A. N. Bagshaw*, *Rev. Chim. miner.*, **9**, 115 (1972).
226. *G. W. Wakefield, A. H. Daane, F. H. Spedding*, *Rare Earth Research III*, Inc., N. Y., 1965.
227. *P. Stecher, A. Neckel, F. Benesowsky, H. Nowotny*, *Plansce Pulvermet.*, **12**, 181 (1964).
228. *В. С. Нешпор, Г. В. Самсонов*, *ЖПХ*, **33**, 993 (1960).
229. *L. Brewer, O. Krikorian*, *J. Electrochem. Soc.*, **103**, 38 (1956).
230. *В. Ф. Ухов, О. А. Есин, Н. А. Ватолин, Э. Л. Дубинин*, Труды ин-та металлургии УФ АН СССР, 1969, вып. 18, 187.
231. *Г. В. Самсонов, А. Е. Гродштейн*, *ЖФХ*, **30**, 379 (1956).
232. *L. Brewer, H. Haraldsen*, *J. Electrochem. Soc.*, **30**, 339 (1955).
233. *Г. В. Самсонов, Ю. Б. Падерно*, *Бориды редкоземельных металлов*, Изд. АН УССР, Киев, 1961.
234. *К. И. Портной, В. А. Тимофеев, Е. Н. Тимофеева*, *Изв. АН СССР, Неорг. материалы*, **1**, 1513 (1965).
235. *В. А. Тимофеев, Е. Н. Тимофеева*, *ЖНХ*, **11**, 1233 (1966).
236. *В. В. Торшина, Г. Н. Смолина, С. Л. Добычин*, *Там же*, **10**, 275 (1965).
237. *С. П. Гордиенко, Г. В. Самсонов, В. В. Фесенко*, *Порошковая металлургия*, **1970**, № 8, 70.
238. *С. П. Гордиенко, Е. А. Гусева, В. В. Фесенко*, *Теплофизика высоких температур*, **6**, 829 (1968).
239. *В. В. Торшина, Г. Н. Смолина, С. Л. Добычин*, *ЖПХ*, **39**, 1468 (1966).
240. *С. П. Гордиенко, В. В. Фесенко, Б. В. Феночка*, *ЖФХ*, **40**, 3092 (1966).
241. *В. В. Фесенко, А. С. Болгар, С. П. Гордиенко, Е. А. Гусева, Э. А. Рыклис, А. Г. Турчанин*, *Теплофизические свойства твердых тел при высоких температурах*, Изд. Комитета стандартов, мер и измерительных приборов при Совете Министров СССР, М., 1969.
242. *С. П. Гордиенко*, *Автореф. кандид. диссерт.*, Ин-т проблем материаловедения АН УССР, Киев, 1967.
243. *K. A. Gingerich*, *J. Chem. Phys.*, **53**, 746 (1970).
244. *W. L. Korst, J. C. Warf*, *Inorg. Chem.*, **5**, 1719 (1966).
245. *R. N. R. Mulford, C. E. Holley* мл., *J. Phys. Chem.*, **59**, 1222 (1955).
246. *C. E. Lundin*, *Trans. Met. Soc. AIME*, **236**, 978 (1966).
247. *R. N. R. Mulford*, *Цит. по В. М. Мюллер*, *Гидриды металлов*, Атомиздат, М., 1973, стр. 339.
248. *P. M. S. Jones, P. Ellis, T. Aslett*, *U. K. At. Energy Authority, Rept. AWREO*, **1966**, 31.
249. *G. E. Study, R. N. R. Mulford*, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 1083 (1956).
250. *F. C. Perkins, C. E. Lundin*, *J. Electrochem. Soc.*, **115**, 21 (1968).
251. *C. E. Lundin*, *Trans. Met. Soc. AIME*, **242**, 903 (1968).
252. *R. L. Beck*, *Denver Res. Inst. Univ. Denver Rept. LAR*, **1966**, 10.
253. *P. M. S. Jones, J. Southall, K. Goodhead*, *U. K. Atomic Energy Authority, AWRE Report*, **1964**, 22.
254. *C. E. Lundin*, *Trans. Met. Soc. AIME*, **242**, 1161 (1968).
255. *C. E. Messer, T. Y. Cho, T. R. P. Gilb* мл., *J. Less-Common Metals*, **12**, 441 (1967).
256. *J. M. Haschke, M. R. Clark*, *High Temp. Sci.*, **4**, 386 (1972).
257. *K. A. Gschneidner* мл., *J. Less-Common Metals*, **17**, 1 (1969).
258. *C. E. Messer*, *J. Phys. Chem.*, **72**, 3958 (1968).
259. *D. T. Peterson, J. A. Straatmann*, *Там же*, **70**, 2980 (1966).
260. *G. G. Libowitz, J. G. Pack*, *Там же*, **73**, 2352 (1969).
261. *D. Schumacher*, *J. Chem. Phys.*, **40**, 153 (1964).
262. *K. L. Hardcastle, J. C. Warf*, *Inorg. Chem.*, **5**, 1728 (1966).
263. *J. C. Warf, K. L. Hardcastle*, *Там же*, **5**, 1736 (1966).
264. *A. Sieverts, A. Gotta*, *Ztschr. anorg. Chem.*, **172**, 1 (1928).
265. *J. J. Egan, R. H. Wiswall*, *Nucleonics*, **15**, 104 (1957).
266. *R. H. Wiswall, J. J. Egan*, *Thermodynamics of nuclear Materials*, IAEA, Vienna, 1962.
267. *А. П. Баянов, В. В. Серебренников*, *ЖФХ*, **39**, 2816 (1965).
268. *П. П. Отопков, Я. И. Герасимов, А. М. Евсеев*, *ДАН*, **139**, 616 (1961).
269. *В. И. Кобер, В. А. Лебедев, И. Ф. Ничков, С. П. Распопин, М. Ф. Ямчиков*, *Изв. АН СССР, Металлы*, **1973**, № 3, 90.
270. *В. К. Куллифеев, Г. П. Станолевич, В. Г. Козлов*, *Изв. ВУЗов, Цветная металлургия*, **1971**, № 1, 146.
271. *В. А. Лебедев, В. И. Кобер, И. Ф. Ничков, С. П. Распопин, А. А. Калиновский*, *Изв. АН СССР, Металлы*, **1972**, № 2, 91.
272. *В. И. Кобер, В. А. Лебедев, И. Ф. Ничков, С. П. Распопин, Л. Ф. Ямчиков*, *Там же*, **1973**, № 2, 217.
273. *Л. А. Внучкова, А. П. Баянов, В. В. Серебренников*, Сб. Термодинамические свойства расплавов, Изд. НТО, Новокузнецк, 1969.

274. Л. А. Внучкова, А. П. Баянов, В. В. Серебренников, ЖФХ, 45, 177 (1971).
275. Л. А. Внучкова, А. П. Баянов, В. В. Серебренников, Там же, 45, 2010 (1971).
276. Л. А. Внучкова, А. П. Баянов, В. В. Серебренников, Там же, 43, 2405 (1969).
277. Л. А. Внучкова, А. П. Баянов, В. В. Серебренников, Там же, 46, 1051 (1972).
278. Л. А. Внучкова, А. П. Баянов, В. В. Серебренников, Там же, 46, 1052 (1972).
279. Т. М. Школьникова, А. П. Баянов, В. В. Серебренников, Там же, 46, 602 (1972).
280. В. В. Серебренников, Э. И. Перов, Т. М. Школьникова, В. А. Новоженов, Там же, 45, 1395 (1971).
281. Т. М. Школьникова, В. П. Басин, В. В. Серебренников, ВИНИТИ, 1971, Деп. № 3826.
282. Т. М. Школьникова, А. П. Баянов, В. В. Серебренников, Труды Томского ун-та, 237, 192 (1973).
283. В. А. Дегтярь, А. П. Баянов, Л. А. Внучкова, В. В. Серебренников, Изв. АН СССР, Металлы, 1971, № 4, 149.
284. В. А. Дегтярь, А. П. Баянов, Л. А. Внучкова, В. В. Серебренников, ЖФХ, 45, 1816 (1971).
285. В. А. Дегтярь, А. П. Баянов, Л. А. Внучкова, В. В. Серебренников, Там же, 45, 1816 (1971).
286. В. А. Дегтярь, А. П. Баянов, В. В. Серебренников, Труды Томского ун-та, 204, 401 (1971).
287. А. П. Баянов, Ю. А. Афанасьев, Н. М. Погорелая, ЖФХ, 47, 2105 (1973).
288. Н. Г. Матигорова, А. П. Баянов, Там же, 45, 2440 (1971).
289. Н. Г. Кулагина, А. П. Баянов, Там же, 48, 466 (1974).
290. Н. Г. Кулагина, А. П. Баянов, Там же, 48, 233 (1974).
291. В. Р. Роцина, А. П. Баянов, Там же, 48, 424 (1974).
292. В. Р. Роцина, А. П. Баянов, Изв. АН СССР, Металлы, 1974, № 4, 183.
293. В. Р. Роцина, А. П. Баянов, ЖФХ, 48, 421 (1974).
294. В. И. Кобер, В. А. Лебедев, И. Ф. Ничков, С. П. Распопин, Там же, 42, 688 (1968).
295. В. И. Кобер, В. А. Лебедев, И. Ф. Ничков, С. П. Распопин, Там же, 45, 569 (1971).
296. В. И. Кобер, В. А. Лебедев, И. Ф. Ничков, С. П. Белоусов, С. П. Распопин, Там же, 45, 1986 (1971).
297. Г. Н. Звиададзе, М. В. Кереселидзе, Л. А. Чхиквадзе, Сб. Вопросы металловедения и коррозии металлов, «Мецниереба», Тбилиси, 1972.
298. Г. Н. Звиададзе, М. В. Кереселидзе, Л. А. Чхиквадзе, И. С. Одиадзе, Тезисы докладов 6-ой Всес. конф. по калориметрии, «Мецниереба», Тбилиси, 1973.
299. В. А. Дегтярь, Л. А. Внучкова, А. П. Баянов, В. В. Серебренников, Изв. АН СССР, Металлы, 1971, № 6, 86.
300. В. И. Кобер, В. А. Лебедев, Тезисы докладов 6-ой Всес. конф. по калориметрии, «Мецниереба», Тбилиси, 1973.
301. A. Palenzona, S. Cirafici, Thermochim. acta, 6, 455 (1973).
302. L. M. Ferris, J. C. Mailen, F. J. Smith, J. Less-Common Metals, 25, 83 (1971).
303. F. J. Smith, Там же, 32, 297 (1973).
304. J. R. Guadagno, M. J. Pool, S. S. Shen, P. J. Spencer, Trans. Met. Soc. AIME, 242, 2013 (1968).
305. J. N. Pratt, A. W. H. Morris, J. Less-Common Metals, 10, 91 (1966).
306. A. Palenzona, Thermochim. Acta, 5, 473 (1973).
307. A. W. H. Morris, J. N. Pratt, Brit. J. Appl. Phys., 16, 517 (1965).
308. R. F. Peluso, M. J. Pool, Proc. of the Fourth Conference on Rare Earth Research, Inc., N. Y., 1965.
309. A. Percheron, J. C. Mathieu, F. Trombe, С. г., C266, 848 (1968).
310. A. Percheron, Les elements des terres rares, Colloq. int. CNRS № 180/I, Paris, 1970.
311. M. A. Bacha, C. Chatillon-Colinet, A. Percheron, J. C. Mathieu, J. C. Achard, С. г., C276, 995 (1973).
312. M. A. Bacha, C. Chatillon-Colinet, A. Percheron, J. C. Mathieu, Там же, C274, 680 (1972).
313. M. A. Bacha, C. Chatillon-Colinet, A. Percheron, J. C. Mathieu, Там же, C275, 921 (1972).
314. C. Chatillon-Colinet, A. Percheron, J. C. Mathieu, J. C. Achard, Там же, C270, 473 (1970).
315. А. П. Баянов, Е. Н. Ганченко, Н. Г. Кулагина, ЖФХ, 48, 2120 (1974).
316. Б. Сталинский, А. Чопник, Н. Ильев, Т. Мыдляж, Сб. Редкоземельные металлы, сплавы, соединения, «Наука», М., 1973.
317. A. Percheron, Ou. Gorochov, J. C. Achard, С. г., C277, 81 (1973).
318. J. E. Pahlman, J. F. Smith, Met. Trans., 3, 2423 (1973).
319. Ю. А. Афанасьев, А. П. Баянов, Ю. А. Фролов, Т. А. Сюрукова, Материалы Всес. конф. Химия парообразных неорганических соединений и процессов парообразования, Минск, 1973.
320. J. R. Ogren, N. J. Magnant, J. F. Smith, Trans. Met. Soc. AIME, 239, 765 (1967).
321. А. П. Баянов, Изв. вузов, Цветная металлургия, 1970, № 1, 91.
322. А. П. Баянов, ЖФХ, 43, 2231 (1969).

323. Ю. А. Фролов, А. П. Баянов, Ю. А. Афанасьев, ВИНИТИ, 1974, Деп. № 1645.
324. G. L. Lamprecht, P. Crowther, Trans. Met. Soc. AIME, 242, 2169 (1968).
325. P. Chiotti, J. T. Mason, Там же, 233, 786 (1965).
326. P. Chiotti, J. T. Mason, Там же, 239, 547 (1967).
327. P. Chiotti, J. T. Mason, Met. Trans., 2, 967 (1971).
328. P. Chiotti, J. T. Mason, Там же, 4, 1527 (1973).
329. J.-B. P. F. Lessourd, J. A. Flambeck, Canad. J. Chem., 47, 3387 (1969).
330. Р. Х. Муллаянов, В. А. Лебедев, Ю. П. Канашин, И. Ф. Ничков, С. П. Распопин, ЖФХ, 43, 2776 (1969).
331. В. А. Лебедев, И. Ф. Ничков, С. П. Распопин, Б. Г. Семенов, Изв. АН СССР, Металлы, 1970, № 5, 86.
332. В. А. Лебедев, И. Ф. Ничков, С. П. Распопин, Р. Х. Муллаянов, Б. Г. Семенов, ЖФХ, 45, 1983 (1971).
333. I. Johnson, R. Yonco, Met. Trans., 1, 905 (1970).
334. P. Chiotti, Там же, 3, 2911 (1972).
335. H. R. Kirchmayer, G. Jang, Monatsh. Chem., 96, 1147 (1963).
336. Е. Б. Чернов, А. И. Белянин, В. В. Серебренников, Труды Томского ун-та, 240, 73, (1973).
337. Б. С. Покарев, Автореф. кандид. диссерт., МГУ, М., 1972.
338. Т. Н. Резухина, Л. И. Кравченко, Б. С. Покарев, Металлофизика, 1973, вып. 46, 21.
339. В. Н. Дмитриева, Т. Н. Резухина, Л. М. Вареха, В. Д. Воробьев, В. Д. Домашев, Б. А. Гусынин, Л. И. Кравченко, В. А. Мельникова, Там же, 1973, вып. 49, 109.
340. K. A. Gingerich, H. C. Finkbeiner, J. Chem. Phys., 52, 2956 (1970).
341. D. L. Cocke, K. A. Gingerich, Там же, 75, 3264 (1971).
342. K. A. Gingerich, Chem. Phys. Letters, 13, 262 (1972).
343. J. Kordis, K. A. Gingerich, J. Phys. Chem., 77, 700 (1973).
344. А. П. Баянов, ЖФХ, 46, 274 (1972).
345. А. П. Баянов, Сб. Термодинамические свойства расплавов, Изд. НТО, Новокузнецк, 1969.
346. А. П. Баянов, Изв. вузов, Цветная металлургия, 1974, № 5, 128.
347. J. F. McClure, Phys. Chem. Solids, 24, 871 (1963).
348. Г. В. Самсонов, Порошковая металлургия, 1966, № 12, 49.
349. Г. В. Самсонов, И. Ф. Прядко, Л. Ф. Прядко, Конфигурационная модель вещества, «Наукова Думка», Киев, 1971.
350. Г. В. Самсонов, С. П. Гордиенко, Сб. Редкоземельные металлы, сплавы и соединения, «Наука», М., 1973.
351. С. М. Ария, Сб. Соединения переменного состава, «Химия», Л., 1969.
352. А. П. Баянов, ЖФХ, 47, 2094 (1973).
353. К. Б. Яцимирский, Н. А. Костромина, ЖНХ, 9, 1793 (1964).
354. К. Б. Яцимирский, Н. А. Костромина, ТЭХ, 11, 583 (1966).
355. Р. Б. Добротин, Ю. В. Кондратьев, А. В. Суворов, Сб. Общая и прикладная химия, вып. I, «Вышэйшая школа», Минск, 1969.
356. L. J. Nugent, J. L. Burnett, L. R. Morss, J. Chem. Thermod., 5, 665 (1973).
357. О. П. Чаркин, ДАН, 200, 647 (1971).
358. С. П. Гордиенко, ЖФХ, 43, 2359 (1969).
359. K. A. Gschneidner, Les elements des terres rares, Colloq. int. CNRS, № 180/I, Paris, 1970.
360. А. П. Баянов, Изв. АН СССР, Неорганические материалы, 9, 950 (1973).

Кубанский государственный университет, Краснодар