

УДК 536.7; 546.65

ТЕРМОДИНАМИКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ С ЭЛЕМЕНТАМИ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

А. П. Баянов

Рассматривается изменение термодинамических характеристик (энергии Гиббса, энтальпии 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 позиции электронной структуры компонентов системы трактуется изменение термодинамических характеристик соединений по ряду лантан — лютеций. Обсуждается термодинамическое поведение среди редкоземельных металлов европия и итербия.

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 растворах ¹⁻⁴. 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 Серебренникова ⁵, Гшнейднера ⁶ и обзоре Монтгомери ⁷. 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}, окислов ¹⁰⁻¹⁴, некоторых тугоплавких соединений РЗМ с *p*-элементами ^{11,15,16}, сплавов ¹⁷. Термодинамическим характеристикам ионов РЗМ в газообразном состоянии и растворе, температурной зави-

симости свойств некоторых соединений РЗМ и их изменению в процессах ионизации, гидратации, растворения, образования и ионной сублимации посвящена монография Крестова ³.

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 Хоман ¹⁸⁻²⁰. Их результаты согласуются с ранними работами Матиньона ^{21, 22}, но в тех и других работах использовались РЗМ недостаточной чистоты. В более поздних исследованиях Спеддинга с сотр. ²³⁻²⁵, Монтгомери ^{26, 27} а также Стюва ²⁸⁻³¹ и Поляченка ³² использованы РЗМ лучшей чистоты. Сопоставление величин энтальпии образования трихлоридов РЗМ (табл. 1) показывает, что соответствующи-

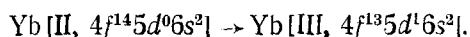
ТАБЛИЦА 1

Энтальпии 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±0,20 255,9 256,18±0,28	25 33 26	GdCl ₃	240,09±0,30 239,6	25 33
CeCl ₃	252,84±0,02 251,5	23, 24 33	TbCl ₃	238,33±1,50 238,4	30 33
PrCl ₃	252,09±0,02 252,0	25 33	DyCl ₃	236,6 235	33 34
NdCl ₃	245,62±0,02 248,97±0,26 247,4 246,5	23, 24 28 33 32	HoCl ₃	240,29±1,70 237,8	30 33
SmCl ₃	244,18±0,41 244,1	27 33	ErCl ₃	239,07±0,20 238,0	25 33
EuCl ₃	218,74±0,65 219,5	29 33	TuCl ₃	235,82±0,40 236,3	31 33
			YbCl ₃	229,37±0,72 229,4	31 33
			LuCl ₃	234,5	33

щие значения для EuCl₃ и YbCl₃ более положительные, чем энтальпии 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 электрона ⁵. 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 энтальпии образования EuCl_3 и YbCl_3 более положительные, чем значения энергии Гиббса и энтальпии образования трихлоридов соседних РЗМ.

Латимер ³⁷ рассчитал изменение энтропии в процессе образования трихлоридов РЗМ путем сочетания значений абсолютной энтропии трихлоридов и энтропии исходных элементов. Данные ³⁷ по изменению энтропии и экспериментальные данные по изменению энтальпии послужили

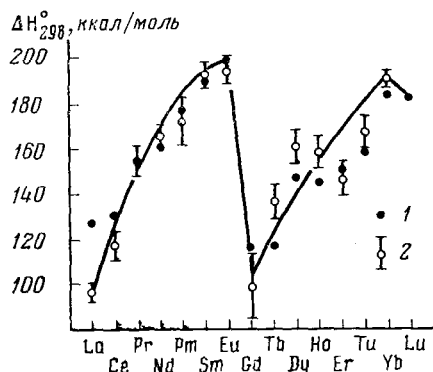


Рис. 1. Изменение стандартной энтальпии при образовании твердых дихлоридов РЗМ: 1 — данные Поляченко и Новикова ⁵⁹, 2 — данные Джонсона ⁶⁰

—163,2 ккал/моль. Эти результаты согласуются с вычисленными величинами по диаграммам плавкости и давлению пара в системах типа Ln—LnCl_3 для дихлоридов Pr, Nd, Sm, Eu, Er и Yb ^{51–56}. По данным ^{57, 58}, энергия Гиббса PrCl_2 равна —156 ккал/моль, а энтальпия —158 ккал/моль ⁵⁷ или —167 ккал/моль ⁵⁸. По циклу Борна—Габера рассчитаны ^{51, 59, 60} энтальпии образования дихлоридов всех РЗМ. Изменение энтальпии образования кристаллических дихлоридов характеризуется по ряду РЗМ двойной периодичностью — проявляются экстремумы на EuCl_2 и YbCl_2 (рис. 1). Подобную зависимость имеют и дифториды ⁵⁹. По тензиметрическим данным ⁶¹, стандартная энтальпия образования EuF_2 равна —284±17 ккал/моль.

Экспериментальные значения энтальпии образования трифторидов РЗМ получены Поляченко ^{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 энтальпии образования трифторидов других РЗМ ⁶³. Путем калориметрического исследования реакций осаждения трифторидов РЗМ из водных растворов авторы ^{64, 65} определили значения энтальпий 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

основой для расчета изменения энергии Гиббса ^{7, 37} при образовании трихлоридов РЗМ. Значения энергии Гиббса для трихлоридов РЗМ определил также Карапетянц ³⁸ методом сравнительного расчета. Изменение термодинамических характеристик в процессе образования отдельных трихлоридов РЗМ исследовалось в работах ^{39–47}.

Авторы ^{43–46} рассчитали изменение термодинамических функций при образовании жидких дихлоридов РЗМ. Калориметрическим способом определена энтальпия образования кристаллических дихлоридов Sm, Yb ^{48, 49}, Eu ⁵⁰ и Nd ³², равная при 298° К соответственно —195,6±±1,0; —184,5±1,7; —197,0±1,3 и

РЗМ выражения:

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

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

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

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

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

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

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

Рассчитанные⁵⁹ по циклу Борна — Габера энтальпии 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 энтальпии 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 энтальпий 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 энтальпий по данным⁸ и не учитывался авторами^{34, 78, 79}. Экспериментальным путем найдены термодинамические функции три-⁸² и дибромидов⁸³ европия. При 298,15° К изменение энтальпии 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 энтальпии образования трийодидов РЗМ^{8, 20} не согласуются между собой. Энергия Гиббса получена расчетным путем^{37, 38}. Справочные величины^{71, 72} для трийодидов 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.

Энтальпия 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 энтальпии образования моно- и дигалогенидов РЗМ указывают на увеличение их устойчивости по ряду от La к Eu и от Gd к Yb. Для тригалогенидов РЗМ энтальпия образования изменяется монотонно по ряду La—Lu с экстремумами на Eu и Yb. Точность оценочных величин⁹⁴, полученных методами сравнительного расчета, составляет $\pm 10\text{—}15$ ккал/моль.

III. ХАЛЬКОГЕНИДЫ

Основные данные по энтальпии образования окислов получены методом калориметрии сжигания в кислороде La^{21, 98-102}, Ce^{99, 100, 103-105}, Ce₂O₃^{106, 107}, Nd^{99, 105, 108}, Sm^{105, 106, 109, 110}, Eu^{111, 112}, Gd¹¹³, Dy^{114, 115}, Ho¹¹⁶, Er^{105, 117}, Tu¹¹⁸, Yb¹¹⁴, Lu¹¹⁹ и методом низкотемпературной калориметрии растворов РЗМ и окислов La₂O₃^{21, 26, 120, 121}, Pr₂O₃ (гексаг.)^{122, 123}, Pr₂O₃ (куб.)^{123, 124}, PrO_{1,833}^{122, 123}, PrO₂¹²⁴, PrO_{1,717}¹²², PrO_{1,804}¹²², Nd₂O₃ (гексаг.)¹⁴, Sm₂O₃¹¹⁰, Eu₂O₃^{29, 112}, TbO_{1,500}^{125, 126}, TbO_{1,710}¹²⁵, TbO_{1,805}¹²⁵, TbO_{1,510}¹²⁶, TbO_{1,709}¹²⁶, TbO_{1,817}¹²⁶, TbO_{1,975}¹²⁶, TbO_{2,000}¹²⁶ и Dy₂O₃¹¹⁵. 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 энтальпии, энергии Гиббса и энтропии образования различных окислов РЗМ сведены в табл. 2 и 3.

ТАБЛИЦА 2

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

Окисел	$-\Delta H_{298,15}^0$, ккал/моль	$-\Delta S_{298,15}^0$, энтр. ед.	$-\Delta G_{298,15}^0$, ккал/моль
La ₂ O 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 ₂ O ₃ (гексаг.)	430,9±3,8	73,5±0,62	409,0±3,8
Pr ₂ O ₃ (гексаг.)	435,8±1,6	70,5±1,0	414,8±1,6
PrO _{1,833}	227,6±0,8	43,5±0,5	214,7±0,8
Nd ₂ O ₃ (гексаг.)	432,37±0,21	72,12±0,46	411,17±0,25
Sm ₂ O ₃ (монокл.)	435,86±0,45	70,65±0,35	414,8±0,5
Sm ₂ O ₃ (куб.)	436,76		
Eu ₂ O ₃ (монокл.)	394,7±0,8	76,0±2,0	372,0±0,9
Eu ₂ O ₃ (куб.)	397,7±0,9		
Gd ₂ O ₃ (монокл.)	433,94±0,87	68,3±1,7	413,4±1,0
Tb ₂ O ₃ (куб.)	445,6±1,8	71,0±1,0	424,4±1,8
TbO _{1,709}	227,4±0,9	40,3±0,5	215,4±0,9
Dy ₂ O ₃ (куб.)	445,19±0,85	66,10±0,27	425,5±0,9
Ho ₂ O ₃ (куб.)	449,5±1,15	71,9±0,55	428,1±1,15
Er ₂ O ₃ (куб.)	453,59±0,45	71,86±0,41	432,16±0,47
Tu ₂ O ₃ (куб.)	451,4±1,4	72,4±1,0	428,8±1,4
Yb ₂ O ₃ (куб.)	433,68±0,53	70,32±0,30	412,71±0,54
Lu ₂ O ₃ (куб.)	448,9±1,8	71,9±1,0	427,5±1,8

ТАБЛИЦА 3

Энтальпии образования окислов церия, празеодима и тербия¹²²⁻¹²⁷

Окисел	$-\Delta H_{298,15}^0$, ккал/моль	Окисел	$-\Delta H_{298,15}^0$, ккал/моль	Окисел	$-\Delta H_{298,15}^0$, ккал/моль
Ce ₂ O ₃ (гексаг.)	435,0	Pr ₂ O ₃ (гексаг.)	435,8±1,6	Tb ₂ O ₃	445,6±1,8
CeO _{1,67} (куб.)	233	Pr ₂ O ₃ (куб.)	436,8±1,6	TbO _{1,709}	227,4±0,9
CeO _{1,72} (ромб.)	238	PrO _{1,717}	224,0±0,9	TbO _{1,817}	229,7±0,9
CeO _{1,78} (ромб.)	244	PrO _{1,804}	226,5±0,8	TbO _{2,000}	232,0±0,7
CeO _{1,81} (ромб.)	247	PrO _{1,833}	225,2±0,2	—	—
CeO ₂ ¹¹⁰	260,6	PrO _{1,833}	227,6±0,8	—	—
—	—	PrO _{2,000}	232,9±1,5	—	—

Проанализировав различные высокотемпературные данные для окислов, авторы¹⁴ табулировали значения энтальпии 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 энтальпии образования по сравнению с энтальпией 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 $\text{PrO}_{1,5} - \text{PrO}_{1,714}$ исследовались также электрохимическим способом¹³⁴. Данные различных экспериментальных методов для твердых окислов РЗМ находятся в удовлетворительном соответствии друг с другом.

Калориметрическим способом определена¹³⁵ энтальпия 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°_0 газообразных моноокислов РЗМ существовали^{137–139}, первые точные значения D°_0 , 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, $168,1(169)$ ¹⁴³, $172,1(174,5)$ 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, TuO $139,2 \pm 0,7$ 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 энтальпии 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	TuO	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 энтальпии образования твердых сульфидов теплоты растворения РЗМ по^{23–25}. После пересчетов соответствующие величины оказываются близкими к значениям энтальпий образования сульфидов по данным систематических калориметрических исследований^{156–158}. Энтальпии образования сульфидов и

энергии диссоциации газообразных моносulfидов РЗМ приведены в табл. 4. Исследования¹⁵⁹⁻¹⁶⁶ проведены масс-спектрометрическим методом. Энтальпии 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 моносulfидов РЗМ при высоких температурах табулированы в работах^{15, 163, 164, 168, 169}.

ТАБЛИЦА 4

Энтальпии образования твердых моносulfидов 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±1 113,3 110,5 108±4	156, 157 159-161 159 162	141,3±4,9 138,8±6 145,3	159 159 161
CeS	112±1 118±2 109±1	156 154 7	—	—
PrS	111±1 109	156 16, 164, 170	118,3 117,7±1,1	159, 163, 164 170
NdS	111±1 104,8 108,5	156 161 16, 164	113 118,1	159, 164 161
SmS	103,2	170	93	170
EuS	97,5 106,7±1,3	16, 170 166	—	—
GdS	105±1 78,5	156 161	109,5	161
YbS	97,9	170		

ТАБЛИЦА 5

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

РЗМ	Ln ₂ S ₃		Ln ₂ S 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±3	156	401,4	157	144,4	157
	282±10	155	—	—	149±8	7
	192±16	7	—	—	—	—
Ce	277±3	156	392,0	157	142,2	157
	300±8	154	394,8	7	146,3±2,0	7
	282±2	7	—	—	—	—
Pr	273±3	156	391,0	157	141,0	147
Nd	269±3	156	388,0	157	138,8	147
	285,9	22				
	277	7				

Энергия диссоциации газообразных сульфидов определялась масс-спектрометрическим методом¹⁷⁰⁻¹⁷⁵. Изменение энергии диссоциации газообразных моносulfидов, моноокислов, моноселенидов^{176, 177} и моно-

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

теллуридов¹⁷⁶ по ряду La—Lu показано на рис. 2. Данные^{161, 178} по энергии диссоциации PrSe, NdSe и SmSe значительно выше⁷¹⁶. Рассчитанные из масс-спектрометрических данных стандартные энтальпии 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 энтальпии образования SmSe и EuSe неожиданно в связи с тем, что в моноселенидах самарий и европий имеют одинаковую валентность (2)¹⁷⁹.

Калориметрическим методом определены значения энтальпии 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, энтальпии и энтропии образования высших теллуридов лантана¹⁸²:

	$-\Delta G_{680^\circ K},$ ккал/г-ат	$-\Delta H,$ ккал/г-ат	$-\Delta S,$ энтр. ед.
$La_{0,25}Te_{0,75}$	$27,30 \pm 0,01$	$28,26 \pm 0,16$	$1,42 \pm 0,22$
$La_{0,286}Te_{0,714}$	$31,30 \pm 0,01$	$32,30 \pm 0,15$	$1,62 \pm 0,20$

IV. ПНИКТИДЫ

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

ТАБЛИЦА 6

Энтальпии образования монокренидов^{183—186} и монокренидов¹⁸⁷ РЗМ

Соединение	$-\Delta H^\circ, \text{ ккал/моль}$	Соединение	$-\Delta H^\circ, \text{ ккал/моль}$
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 гадолиния^{188—191}

Фаза	$-\Delta H$, ккал/г-ат	$-\Delta S^\circ$, энтр. ед.	$-\Delta G_{730^\circ \text{ К.}}$ ккал/г-ат
LaSb_3	$23,25 \pm 0,19$	$1,28 \pm 0,26$	$22,32 \pm 0,01$
$\text{La}_{0,53}\text{Sb}_{0,47}$	$35,42 \pm 0,44$	$2,94 \pm 0,65$	$33,25 \pm 0,01$
La_4Sb_3	$35,58 \pm 0,51$	$2,81 \pm 0,74$	$33,53 \pm 0,01$
La_5Sb_3	$35,34 \pm 0,65$	$3,07 \pm 0,83$	$33,14 \pm 0,01$
La_2Sb	$33,96 \pm 0,87$	$3,53 \pm 1,23$	$31,36 \pm 0,02$
$\text{Gd}_{0,52}\text{Sb}_{0,48}$	$32,77 \pm 0,60$	$1,80 \pm 0,79$	$31,46 \pm 0,01$

нения в системе La—Sb и антимонид гадолиния характеризуются (табл. 7) большими значениями энтальпии образования и отрицательными величинами энтропии образования в изученном методом э. д. с. температурном интервале $653\text{—}803^\circ \text{ К}$ ^{188—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 Кнудсена^{193—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. Энтальпии образования дикарбидов РЗМ, рассчитан-

ТАБЛИЦА 8

Стандартная энтальпия образования дикарбидов РЗМ

Карбид РЗМ	$-\Delta H_{298}^\circ$ ккал/моль	Ссылки на литературу	Карбид РЗМ	$-\Delta H_{298}^\circ$ ккал/моль	Ссылки на литературу
LaC_2	19	199	EuC_2	$16,1 \pm 1,0$	200
	21	195		$9,17 \pm 1,15$	205
	$21,3$	203		$16,0 \pm 1,3$	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	HoC_2	$19,8$	212
PrC_2	$23,2 \pm 1,3$	105		21 ± 1	214
	$20,2$	225	ErC_2	$19,83$	226
NdC_2	$12,5$	199		$18,5 \pm 0,4$	215
	$21,2$	225		$26,5$	225
SmC_2	$15,6 \pm 1,6$	199	YbC_2	$18,0 \pm 1,0$	206
	$15,2 \pm 2,0$	200		18 ± 5	220
	$18,4 \pm 1,3$	207	LuC_2		
	$23,4 \pm 2,0$	208			

ные по данным различных исследований, совпадают, если в расчетах использовался третий закон термодинамики. Стандартные энтальпии образования дикарбидов РЗМ, рассчитанные по данным метода э. д. с. с использованием второго закона термодинамики, значительно отличаются от данных тензиметрических исследований²²⁵. Энтальпии 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 энтальпии образования $\text{CeC}_{1,5}$, равное при 298,15° К $-21,1 \pm 0,7$ ккал/моль¹⁰⁵. Стандартная энтальпия и энтропия образования Ho_2C_3 по тензиметрическим данным²²⁶ равна $-11,1$ ккал/моль и 5,1 энтр. ед. соответственно.

Термодинамические исследования силицидов ограничиваются, по-видимому, LaSi, β -LaSi₂ и β -CeSi₂, для которых энтальпия образования соответственно равна $-30,0$ ²²⁸, $-44,4$ ²²⁸ и -50 ²²⁹ или -45 ²³⁰ ккал/моль.

Первые данные по энтальпии образования боридов La, Ce и Y получены в работах²³¹⁻²³⁷. На их основе рассчитаны по правилу термохимической логарифмики значения энтальпии 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 энтальпии образования твердых соединений определены из масс-спектрометрических исследований²³⁶⁻²⁴² по методу Ленгмюра и Кнудсена. Теплоты диссоциации закономерно уменьшаются от LaB_6 к SmB_6 (табл. 9). Подобная же закономерность наблюдается и для диборидов²⁴³ РЗМ.

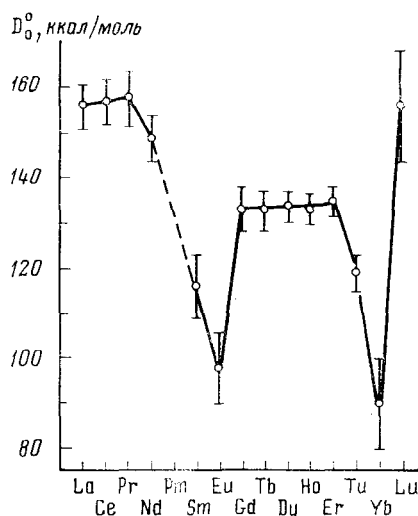


Рис. 3. Изменение энергии связи $\text{Ln}-\text{C}_2$ по ряду РЗМ²¹⁸⁻²²⁰

ТАБЛИЦА 9

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

Гексаборид	Температурный интервал, °К	Энтальпия диссоциации, ккал/моль	Энтальпия 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 энтальпии 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 Гшнейднер²⁵⁷, энтальпии образования дигидридов Tb, Dy, Ti и Lu имеют близкие значения к энтальпиям образования дигидридов соседних РЗМ. Равновесное давление и парциальные термодинамические характеристики водорода исследовались также в дигидридах La^{258, 259} и Gd²⁶⁰. Изменение энтальпии при диссоциации высших нестехиометрических гидридов до дигидридов РЗМ вычислено в работах²⁶¹⁻²⁶³ и составляет 10—20 ккал/моль H₂. Калориметрические исследования LaH_{2,8}, CeH_{2,7} и PrH_{2,7} ограничиваются работой²⁶⁴.

VII. МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ СПЛАВЫ С *p*-ЭЛЕМЕНТАМИ

Уже первые работы²⁶⁵⁻²⁶⁷, 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 работе¹⁷. Промежуточные фазы систем Ce—Pb, Pr—Pb и Nd—Pb исследовались²⁶⁸ видоизмененным методом Кнудсена. Исследования²⁶⁹ 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 $\Delta G^\circ_T = -17473,16 + 9,405 T$ ккал/моль²⁷⁰. Сплавы РЗМ с Al, Ga, In, Tl, Sn, Pb и Bi исследовались преимущественно в области составов, богатых редкоземельным 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, °K	Ссылки на литературу
			ккал/моль	T, °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	—	272
LaGa ₂	68,6	15,5	53,5	975	5,134	13 853	675—975	273, 274
CeGa ₂	73,2	26,3	47,6	975	7,568	15 173	675—975	275
—	—	—	—	—	5,745	13 445	673—973	276
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	3,470	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 пренебрегали. Этим, вероятно, объясняется некоторое отличие данных ²⁷² от ²⁹⁹, выполненных в последнем случае методом распределения в системе Al—La—Bi. В последнее время начаты работы по калориметрическому исследованию энтальпии смешения РЗМ с алюминием ^{297, 298, 300}. В работе ³⁰¹ определены методом динамической дифференциальной калориметрии энтальпии образования 13 соединений РЗМ со свинцом типа LpPb₃. Авторы ³⁰² рассчитали с невысокой точностью коэффициенты активности La, Ce, Nd, Gd и Dy в жидких сплавах на основе висмута. Смит ³⁰³ оценил теплоту растворения самария в свинце в 15 ккал на *г-атом*.

Значения энтальпии образования LaSn₃, найденные методом э. д. с. ²⁸⁸, высокотемпературной калориметрии растворения ^{304, 305} и динамической дифференциальной калориметрии ³⁰⁶, согласуются друг с другом. Энтальпии образования соединений РЗМ с оловом типа LnSn₃ и относительные парциальные молярные энтальпии растворения РЗМ в олове сведены в табл. 12.

ТАБЛИЦА 12

Энтальпии образования соединений типа LnSn_3 и энтальпии растворения РЗМ
в жидких сплавах на основе олова

РЗМ	$-\Delta H_{\text{LnSn}_3}$, ккал/моль	Температура, °К	Ссылки на литературу	$-\Delta \bar{H}_{\text{Ln(Sn)}}$, ккал/г-ат	Температура, °К	Ссылки на литературу
La	$62,7 \pm 1,8$	773—973	288	$61,5 \pm 2,0$	773—973	288
La	$60,6 \pm 0,8$	273	304	$64,4 - 66,7$	725—775	304
La	$65,18 (60,25)^*$	510	306	$66,2 \pm 0,6$	632	305
Ce	$54,01 (49,08)$	510	306	$68,4 \pm 0,4$	634	305,307
Pr	$60,87 (55,94)$	520	306	$61,3 \pm 0,4$	750	305
Pr	—	—	—	$70,0 \pm 2,5$	750	308
Nd	$70,89 (65,96)$	620	306	58 ± 2	750	308
Nd	$57,1 \pm 0,8$	773—973	289	$57,1 \pm 1,4$	773—973	289
Sm	$58,48 (53,55)$	570	306	53 ± 2	750	308
Sm	53,8	295	309,310	—	—	—
Eu	$50,48 \pm 1,85$	295,7	311	$40,4 + 167 C_{\text{Eu}}^{**}$	958	311
Gd	$49,65 \pm 1,65$	299,7	312	$41,9 + 225 C_{\text{Gd}}$	969	312
Gd	$53,72 (48,78)$	600	306	—	—	—
Gd	$48,2 \pm 2,0$	773—973	290	$51,4 \pm 2,6$	773—973	290
Dy	—	—	—	$36,44 - 34,4 C_{\text{Dy}}$	957	313
Er	—	—	—	$29,25 + 1,2 C_{\text{Er}}$	963	313
Yb	$50,80 (45,86)$	540	306	$35,2 \pm 0,3$	770	305
Yb	42,1	294	314	35,3	857	314
Lu	$37,4 \pm 0,8^{***}$	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}. Энтальпии образования EuSn_3 и YbSn_3 (табл. 12) близки к тем значениям, которые можно получить путем интерполяции из величин энтальпий 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 жидких La—Mg расплавах³¹⁹ максимум изменения энергии Гиббса при смешении компонентов также смещен 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: $\Delta \bar{H}_{\text{Ce}}^{\circ} = -26,8$ ккал/г-ат³²¹, $\Delta \bar{S}_{\text{Ce}}^{326, \infty} = -9,8$ энтр. ед.³²¹ и $\Delta \bar{G}_{\text{Ce}}^{326, \infty} = -16,4$ ³²¹ или $-15,5$ ³²² ккал/г-ат. Парциальные термодинамические характеристики магния определены для сплавов Nd—Mg и Sm—Mg³²³. Отрицательное значение энтальпии растворения церия в натрии авторы³²⁴ объясняют влиянием примесей.

Достаточно высокая летучесть цинка и его отдаленность 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—Zn³²⁶, 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.

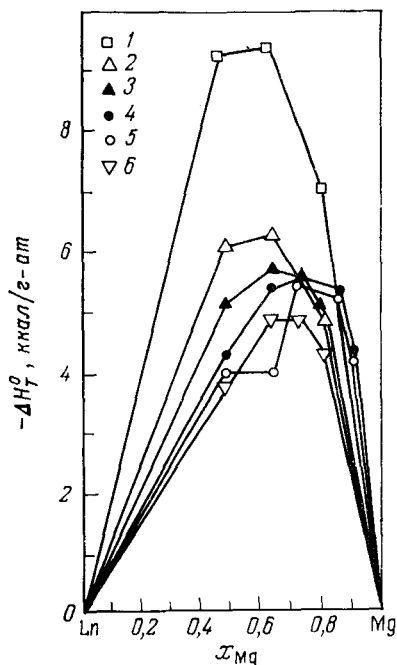


Рис. 4

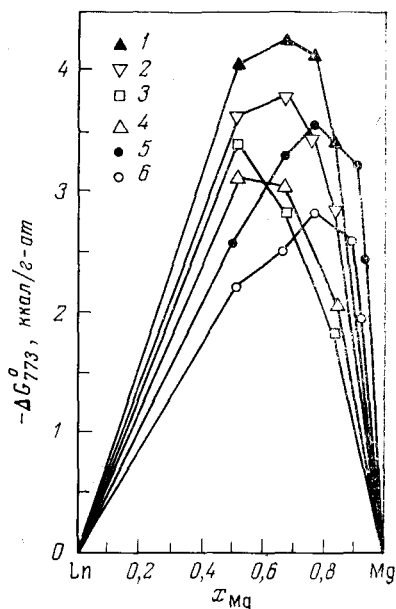


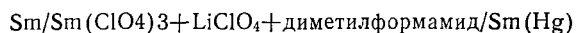
Рис. 5

Рис. 4. Изменение энтальпии 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. Изменение энергии Гиббса в процессе образования промежуточных соединений при температуре 773° K 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 энтальпии образования NdZn₁₁, NdCd₁₁ и SmCd₁₁, равные —86,16; —69,65 и —68,34 ккал/моль соответственно. Изменение энергии Гиббса при образовании соединений типа LpCd 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 энтальпии 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.	$-\Delta G_{723^\circ K}^0$, ккал/моль	Температурный интервал, °K	Ссылки на литературу
$LaZn_{11}$	97,4	53,3	56,2		329
$LaZn_{11}$	$93,6 \pm 0,2$	$49,1 \pm 0,2$	$55,6 \pm 0,1$	715—1022	330,332
$LaZn_{11}$	$92,58 \pm 0,18$	$48,02 \pm 0,24$	$57,85 \pm 0,02$	705—793	333
$CeZn_{11}$	$86,3 \pm 0,6$	$42,9 \pm 0,9$	$53,1 \pm 0,4$	723—1020	331,332
$CeZn_{11}$	$87,85 \pm 0,18$	$44,98 \pm 0,21$	$55,31 \pm 0,09$	710—1018	333
$CeZn_{11}$	92,32	46,7	58,56		325
$PrZn_{11}$	$85,26 \pm 0,19$	$42,65 \pm 0,25$	$54,42 \pm 0,04$	696—875	333
$PrZn_{11}$	89,35	45,48	56,47		327
$NdZn_{11}$	91,93	50,56	55,50		328
$LaCd_{11}$	$72,34 \pm 0,17$	$48,58 \pm 0,22$	$40,83 \pm 0,03$	670—804	333
$CeCd_{11}$	$70,52 \pm 0,15$	$44,57 \pm 0,21$	$38,29 \pm 0,03$	633—884	333
$PrCd_{11}$	$69,07 \pm 0,23$	$44,82 \pm 0,31$	$36,26 \pm 0,06$	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° K описываются уравнениями:

$$\Delta G_{LaIr_2}^0 (\pm 0,45) = -(44,0 \pm 2) + (1,13 \pm 2) \cdot 10^{-3}T,$$

$$\Delta G_{CeIr_2}^0 (\pm 4) = -(62,5 \pm 4) + (0,10 \pm 3,3) \cdot 10^{-3}T.$$

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 взаимобмена 14 РЗМ с различными элементами для 1078 систем. Наиболее положительны значения энергии взаимобмена у большинства РЗМ (за исключением Eu и Yb) с s^I -элементами. Отрицательные значения энергии взаимобмена характерны для всех РЗМ с p -элементами. Энергии взаимобмена европия и иттербия, по сравнению с другими РЗМ, больше с d^5 -элементами и меньше с s -элементами.

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

характеристик соединений типа LnSn_3 (табл. 12) и LnPb_3 ³⁰¹, моносulfидов (табл. 4) и дикарбидов (табл. 8) по ряду РЗМ. У полупроводников (табл. 2), моноарсенидов (табл. 6), трихлоридов (табл. 1) и трифторидов значения энергии Гиббса и энтальпии 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 энтальпии меньше при образовании соединений европия или иттербия, чем при образовании однотипных соединений соседних РЗМ.

В случае, когда значения энтальпии образования соединений европия или иттербия укладываются в общий ряд значений энтальпии образования соединений РЗМ, предполагается³¹⁵, что третий валентный электрон РЗМ ($5d$ -электрон^{6, 347}) не участвует в химической связи (или его энергетический вклад в связь мал), коллективизирован и обеспечивает металлическую проводимость. Подобного типа соединения европия и иттербия (например, монокалькогениды¹⁷⁹), 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 редкоземельного 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 d^0 -конфигурации. Валентные электроны РЗМ (кроме Eu и Yb) имеют 1–2 d -электрона на атом и также стремятся к d^0 -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, энтальпии и энтропии смешения компонентов³⁴⁶. Европий и иттербий не имеют $5d$ -электронов и смешиваются с кальцием с уменьшением энтальпии³⁴⁶.

В соединениях типа LnN и LnIr_2 лантан трехвалентен, церий четырехвалентен⁶ («истинная» валентность определяется количеством электронов, делокализованных с данного атома³⁵¹). Изменение энергии Гиббса и энтальпии 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 энтальпии $6,2 \pm 1,7$ ккал/г-ат при стандартных внешних условиях.

Ход энергии Гиббса и энтальпии 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 энтальпии 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). Энтальпия образования дикарбидов (табл. 8) и дигидридов (табл. 10) РЗМ остается практически постоянной от лантана до лютеция. Ход энтальпии образования твердых соединений по ряду РЗМ рассматривался на основе представлений об энергии стабилизации кристаллическим полем^{1, 3, 34, 353, 354}, энергии прототирования 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 Чаркин³⁵⁷ 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 монооксидов или моносульфидов РЗМ и одним и тем же рядом значений доли участия d -электронов, рассчитанных³⁵⁸ 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 энтальпии образования соединений по ряду РЗМ согласуется с работой Гшнейднера³⁵⁹, 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 энтальпии образования интерметаллических соединений РЗМ показало³⁶⁰, что в промежуточных соединениях систем РЗМ—магний существует преимущественно металлический тип связи; в сплавах РЗМ с p -элементами присутствует 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. Шека, Н. К. Давиденко, Е. Е. Крисс, В. И. Ермоленко, Химия комплексных соединений редкоземельных элементов, «Наукова Думка», Киев, 1966.
2. М. Х. Карапетьянц, М. Л. Карапетьянц, 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. Гинейднер, 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. К. А. 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. Поляченко, 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. К. А. 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. М. Х. Карапетянц, 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. Поляченко, Г. И. Новиков, ЖНХ, 8, 1567 (1963).
52. Г. И. Новиков, О. Г. Поляченко, ЖНХ, 8, 1053 (1963).
53. О. Г. Поляченко, Г. И. Новиков, Вестник ЛГУ, 1963, № 16, 134.
54. О. Г. Поляченко, Г. И. Новиков, ЖНХ, 8, 1649 (1963).
55. О. Г. Поляченко, Г. И. Новиков, ЖОХ, 33, 2797 (1963).
56. Г. И. Новиков, О. Г. Поляченко, 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. Поляченко, 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. Поляченко, ЖНХ, 10, 1939 (1965).

63. О. Г. Поляченко, 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, «Высшая 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, «Мецниереба», 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., 19B, 76 (1950).
70. D. Brown, Halides of the Lanthanides and Actinides, John Wiley and Sons, London — New York — Sydney, 1968.
71. У. Д. Верятин, В. П. Машишев, Н. Г. Рябцев, В. И. Тарасов, Б. Д. Rogozkin, 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. Поляченко, Общая и прикладная химия, «Высшая школа». Минск, 1969, вып. 1, 74.
79. М. Х. Карапетьянц, ЖФХ, 30, 593 (1956).
80. D. E. Wilcox, L. A. Bromley, Ind. Ing. Chem., 55, 32 (1963).
81. Н. Ф. Филлипенко, 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. Поляченко, ЖФХ, 40, 2644 (1966).
89. О. Г. Поляченко, Термодинамические и термохимические константы, «Наука», М., 1970.
90. Г. П. Дудчик, О. Г. Поляченко, Г. И. Новиков, ЖФХ, 43, 2145 (1969).
91. Г. П. Дудчик, О. Г. Поляченко, Г. И. Новиков, ЖНХ 14, 3165 (1969).
92. О. Г. Поляченко, 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. Дубчик, Кандид. диссерт. Белорусский технологический институт им. С. М. Кирова, Минск, 1970.
94. О. Г. Поляченко, 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, ВИНТИ, 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. Biltz, 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. Ravone, 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 мл., 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 мл., Ch. E. Holley мл., 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. Резукина, Я. И. Герасимов, ДАН, 139, 1405 (1961).
129. Т. Н. Резукина, 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. 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. Семенкович, В. М. Сергеева, А. Д. Финогонов, Сб. Химическая связь в кристаллах, «Наука и техника», Минск, 1969.
157. А. Д. Финогонов, Автореф. кандид. диссерт., Институт стали и сплавов, М., 1969.
158. А. Д. Финогонов, 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. Турчанин, 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, ВИНТИ, 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. В. И. Горячева, А. В. Никольская, Я. И. Герасимов, ДАН, 197, 389 (1971).
189. В. И. Горячева, А. В. Никольская, Я. И. Герасимов, Там же, 199, 380 (1971).
190. В. И. Горячева, А. В. Никольская, Я. И. Герасимов, Там же, 199, 632 (1971).
191. В. 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. Berkowitz, 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. Newbury, Thermodynamics of Nuclear Materials, IAEA, Vienna, 1962.
197. R. H. Flowers, Res. Group. U. K. Atomic Energy Author, NAERE-R, 1965, 5012; РЖМеталлургия, 1966, 3А32.
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. Fairclotz, 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. Куцев, ЖФХ, 44, 1405 (1970).
210. Г. М. Кыштобаева, Автореф. кандид. диссерт., АН Киргиз. ССР, Фрунзе, 1970.
211. Н. Л. Антонова, В. С. Куцев, ВИНТИ, 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. Куцев, 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. Торишина, 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. Торишина, 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. Ch. 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. Ямщиков, Изв. АН СССР, Металлы, 1973, № 3, 90.
270. В. К. Кулифеев, 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. Ямщиков, 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. Школьников, А. П. Баянов, В. В. Серебренников, Там же, 46, 602 (1972).
280. В. В. Серебренников, Э. И. Перов, Т. М. Школьников, В. А. Новоженев, Там же, 45, 1395 (1971).
281. Т. М. Школьников, В. П. Басин, В. В. Серебренников, ВИНТИ, 1971, Деп. № 3826.
282. Т. М. Школьников, 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. Рощина, А. П. Баянов, Там же, 48, 424 (1974).
292. В. Р. Рощина, А. П. Баянов, Изв. АН СССР, Металлы, 1974, № 4, 183.
293. В. Р. Рощина, 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. Мысляж, Сб. Редкоземельные металлы, сплавы, соединения, «Наука», М., 1973.
317. A. Percheron, Ои. 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. Сюртукова, Материалы Всес. конф. Химия пареообразных неорганических соединений и процессов пареообразования. 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, ВИНТИ, 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. Lesourd, J. A. Plambeck, Canad. J. Chem., 47, 3387 (1969).
330. Р. Х. Муллаянов, В. А. Лебедев, Ю. П. Канахин, 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. Cocks, 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, «Высшая 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, Неорг. материалы, 9, 950 (1973).

Кубанский государственный университет, Краснодар