

УДК 546.66

ГАЛОГЕНИДЫ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ НИЗШЕЙ СТЕПЕНИ ОКИСЛЕНИЯ

Г. И. Новиков и О. Г. Поляченко

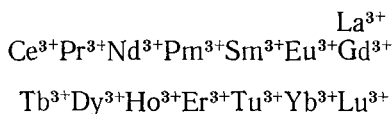
ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	732
II. Краткий очерк по химии соединений редкоземельных элементов низшей степени окисления	733
III. Хлориды редкоземельных элементов низшей степени окисления	737
IV. О возможности существования дигалогенидов редкоземельных элементов	743

I. ВВЕДЕНИЕ

До недавнего времени в литературе было распространено мнение, что большинство редкоземельных элементов (РЗЭ) в своих соединениях исключительно трехвалентно и лишь у некоторых из них наблюдаются так называемые «аномальные» валентности 2 и 4. Такое представление основывалось главным образом на результатах исследований, проведенных в 30-х годах, когда чистые РЗЭ были весьма трудно доступны, а уровень техники эксперимента недостаточно высок. Однако свойства РЗЭ во всех других отношениях были настолько близкими, что «аномальность» отдельных свойств у некоторых элементов вызвала серьезные сомнения, и исследователи не прекращали поисков «аномальных» степеней окисления и у остальных элементов.

С этой точки зрения интересна известная система трехзарядных ионов РЗЭ, предложенная Клеммом¹⁻³ на основании сопоставления некоторых периодических свойств РЗЭ (валентность, цвет соединений, магнитная восприимчивость) и построенная по аналогии с Периодической системой элементов:



Здесь ионы La^{3+} , Gd^{3+} , Lu^{3+} как бы играют роль атомов инертных газов в Периодической системе Менделеева, их электронные конфигурации являются наиболее устойчивыми (незаполненная, полностью или наполовину заполненная f -оболочка). Все остальные трехзарядные ионы РЗЭ стремятся приобрести или отдать дополнительные электроны, чтобы приблизиться к самой устойчивой конфигурации. Эта систематика РЗЭ наглядно и в общем правильно передает тенденцию к проявлению низших и высших степеней окисления РЗЭ и, что самое главное, здесь оставлено представление об исключительности некоторых элементов и «аномальности» двух- и четырехвалентного состояния РЗЭ, их валентность представлена как периодическая функция порядкового номера.

Соединения РЗЭ низшей степени окисления были впервые получены еще в начале 900-х годов, однако их систематическое изучение было начато лишь с середины 20-х годов, когда появились серии работ Клемма, Янча и ряда других авторов. В этих работах подробно исследовались способы получения, химические и физические свойства дигалогенидов самария, европия и иттербия, возможности существования таких форм у других РЗЭ, разрабатывались методы выделения и очистки Sm, Eu и Yb с использованием соединений этих элементов в двухвалентном состоянии. Хотя эти работы почти не дают количественной характеристики изучаемых процессов и соединений, они содержат интересный и значительный фактический материал по химии дигалогенидов РЗЭ.

Интерес к этой области химии РЗЭ значительно возрос в самые последние годы в связи с расширением производства редкоземельных металлов, которые обычно получают электролизом расплавленных хлоридов или металлотермическим восстановлением безводных фторидов либо хлоридов. Процесс восстановления трехзарядных ионов в расплаве неизбежно проходит через промежуточные стадии, т. е. через ионы низшей степени окисления. Знание свойств образующихся низших галогенидов необходимо для выбора оптимального режима процесса и для уменьшения потерь при электролизе.

Перспективно также использование различий в устойчивости соединений низшей степени окисления для разделения РЗЭ.

В настоящее время опубликован ряд работ, которые свидетельствуют о значительной распространенности двухвалентного состояния среди РЗЭ.

II. КРАТКИЙ ОЧЕРК ПО ХИМИИ СОЕДИНЕНИЙ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ НИЗШЕЙ СТЕПЕНИ ОКИСЛЕНИЯ

1. Синтез и некоторые свойства дигалогенидов РЗЭ

Среди дигалогенидов РЗЭ наибольшей устойчивостью обладают дигалогениды Sm, Eu и Yb. До сих пор основным способом их получения было восстановление при высокой температуре безводных тригалогенидов водородом⁴. Этот метод весьма длителен и требует соблюдения ряда предосторожностей для предотвращения значительного загрязнения продукта оксигалогенидами и для обеспечения полного превращения тригалогенидов в дигалогениды. При таком способе получения диiodидов водород играет роль не восстановителя (теплота образования HI близка к нулю), а скорее роль газа-носителя, способствующего более быстрому протеканию реакции диссоциации триiodида.

Во многих случаях более удобным, чем восстановление водородом, оказывается метод восстановления тригалогенидов некоторыми металлами.

Другой способ получения дигалогенидов состоит в диссоциации соответствующих тригалогенидов в вакууме. Этот способ (в тех случаях, когда он применим) удобнее, так как он не связан с необходимостью получения очень чистого водорода.

Наиболее универсальным методом синтеза дигалогенидов РЗЭ служит взаимодействие тригалогенидов с соответствующими редкоземельными металлами⁵⁻¹². Этот метод обеспечивает получение всех известных дигалогенидов РЗЭ в наиболее чистом виде.

При синтезе дигалогенидов особое внимание, помимо чистоты исходных продуктов, следует уделять правильному выбору материала для реакционного сосуда. При работе с хлоридами хорошие результа-

ты получают при использовании металлических молибдена и тантала, которые достаточно инертны по отношению к расплавленным редкоземельным металлам и их хлоридам даже при весьма высоких температурах¹³; в работе с иодидами лучшие результаты получены при использовании металлического вольфрама¹¹.

Брюэр¹⁴ справедливо указал, что в некоторых работах не учитывалось взаимодействие редкоземельных металлов и дигалогенидов с материалом сосуда (золото, платина, кварц). Известно, что редкоземельные металлы образуют очень прочные интерметаллические соединения с золотом и платиной; кроме того, при растворении в металле лодочки активность редкоземельного металла сильно понижается. Все это смещает равновесие в сторону диспропорционирования дигалогенида, тем более, что образовавшийся сравнительно легколетучий тригалогенид улетает из зоны реакции.

Сведения о низших фторидах и бромидах РЗЭ весьма скудны. Описаны лишь синтез и некоторые свойства дифторидов и дибромидов Sm, Eu и Yb⁴. Киршенбаум и Кэхилл¹⁵ исследовали восстановление трифторидов иттрия, лантана, церия, празеодима, неодима и самария графитом при 1300—2200°. Было выяснено, что восстановление происходит только в случае SmF₃, образуется красно-коричневый SmF₂ с т. пл. ~1400°. Было также установлено, что металлические вольфрам и молибден не восстанавливают SmF₃ до SmF₂. Никаких экспериментальных термодинамических данных по дифторидам и дибромидам РЗЭ не имеется (так же, как и по трифторидам и трибромидам). Можно лишь сказать, что, в соответствии с известными закономерностями в относительной устойчивости низших и высших галогенидов, дифториды должны быть относительно менее устойчивы, чем дихлориды, а дибромиды должны по устойчивости занимать промежуточное положение между дихлоридами и диiodидами.

Что касается последних, то известны работы по синтезу и изучению некоторых свойств диiodидов РЗЭ, в основном Sm, Eu и Yb⁴. Диiodид Ti был получен только недавно восстановлением TiI₃ металлическим титаном¹⁰. Таким же путем был получен YbI₂¹⁰, и рентгенографически было установлено, что TiI₂ имеет структуру YbI₂.

Друдинг, Корбетт и другие^{9, 11, 12} исследовали диаграммы плавокости систем LaI₃—La, CeI₃—Ce, PrI₃—Pr, NdI₃—Nd и SmI₃—Sm. При этом особое внимание было обращено на чистоту исходных продуктов и отсутствие реакции с материалом сосудов. Триiodиды получали из металлов и элементарного иода в вакуированном и запаянном кварцевом приборе. Металл, находившийся в вольфрамовом тигле, нагревали до 800°, трубку с иодом—до 185°. После окончания реакции избыток иода удаляли вымораживанием. Все операции с иодидами и металлами производили в сухом ящике, в атмосфере аргона. Друдинг и Корбетт¹¹ подчеркивают, что иодиды РЗЭ весьма чувствительны к кислороду и влаге воздуха. В случае LaI₃ оказалось необходимым дополнительно перегонять продукт в вакууме в танталовом приборе, чтобы получить удовлетворительные результаты.

Во всех системах были получены устойчивые диiodиды. В системах NdI₃—Nd и SmI₃—Sm восстановление идет дальше состава, отвечающего диiodиду, и были получены NdI_{1,95} и SmI_{1,91}. Никаких указаний на существование иодидов одновалентных неодима и самария получено не было. В системах LaI₃—La и CeI₃—Ce, кроме диiodидов, обнаружены также плавящиеся с разложением промежуточные соединения, которым приписывают нестехиометрический состав LnI_{2,42}. Эти соединения изоморфны с обнаруженным в системе PrI₃—Pr соединением PrI₃—PrI₂, плавящимся без разложения.

Диiodиды LaI₂, CeI₂, PrI₂ изоморфны и отличаются по своей структуре, температурам плавления, цвету и другим свойствам от «нормаль-

ных» дионидов NdI_2 , SmI_2 , YbI_2 . В то время, как NdI_2 не проводит электрического тока, LaI_2 , CeI_2 и PrI_2 являются хорошими проводниками, их удельная электропроводность составляет $\sim 10\%$ от электропроводности чистых металлов. Магнитный момент неодима в NdI_2 соответствует двухзарядному иону $\text{Nd}^{2+}(\text{Pm}^{3+})$, тогда как LaI_2 лишь слабо парамагнитен.

Все эти необычные свойства позволили Друдингу и Корбетту¹¹ сделать вывод, что в дионидов LaI_2 , CeI_2 и PrI_2 имеются обычные трехзарядные ионы РЗЭ и свободные электроны, образующие металлическую связь, то есть что они построены по типу $\text{Ln}^{3+}e^{-}\text{I}_2^{2-}$, как и обнаруженные ранее сульфиды и карбиды РЗЭ. Дополнительная энергия металлической связи стабилизирует эти диониды по отношению к диспропорционированию на металл и трионид.

Очень интересно, что устойчивость дионидов в ряду $\text{LaI}_2 - \text{PrI}_2$, судя по составу расплава при температуре плавления дионидов, увеличивается от PrI_2 к LaI_2 . Таким образом, в цериевой группе РЗЭ наблюдаются две тенденции в ходе устойчивости дионидов: устойчивость «нормальных», солеобразных дионидов увеличивается в ряду $\text{La} - \text{Eu}$ в соответствии с быстрым увеличением в том же направлении третьего ионизационного потенциала (I_3) РЗЭ и уменьшением энергии сублимации металла (см. табл. 2); устойчивость обнаруженных теперь металлообразных соединений увеличивается в обратном направлении, так как уменьшение I_3 в том же направлении благоприятствует появлению электронов проводимости в решетке соли. Уменьшение I_3 от европия к лантану собственно и объясняет увеличение концентрации электронного газа в металлическом лантане по сравнению с европием, то есть увеличение энергии сублимации от европия к лантану. Таким образом, теплоты образования таких необычных металлообразных соединений изменяются по группе РЗЭ симбатно теплотам сублимации металлов, что и понятно, так как тип химической связи и в этих соединениях, и в металлах существенно одинаковый (металлический).

Некоторые вопросы химии дихлоридов РЗЭ будут подробно рассмотрены в главе III.

2. Оксихлориды, окислы, халькогениды РЗЭ низшей степени окисления

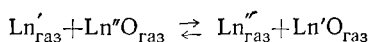
Ивановский с сотрудниками¹⁶ исследовали взаимодействие кислорода и редкоземельных металлов с расплавленными хлоридами La , Ce , Pr и Nd и во всех случаях обнаружили образование красных кристаллов оксихлоридов РЗЭ низшей степени окисления, нерастворимых в воде. Химический анализ показал, что полученные ими продукты близки по составу к Ln_2OCl_2 .

Существование газообразных монооксидов LnO было первоначально установлено из спектров, а затем газообразную LaO наблюдали при масс-спектрометрических исследованиях¹⁷.

Ашар¹⁸⁻²⁰ исследовал действие графита на окислы РЗЭ. При температуре 1600° и давлении ниже 10^{-3} мм рт. ст. Sm , Eu и Yb испаряются из смеси оксидов РЗЭ в виде монооксидов LnO , что позволяет использовать процесс для выделения и разделения этих элементов. Ашар^{21, 22} установил также, что в смеси Eu_2O_3 с графитом образование EuO происходит при температуре выше 1300° . При избытке графита образуется темно-красная EuO с кубической гранецентрированной решеткой. Монооксид EuO плавится выше 1700° и перегоняется в вакууме без разложения. На воздухе EuO относительно устойчива и лишь медленно разлагается водой. Оксид Eu_2O_3 быстро испаряется при 2500° и давлении 10^{-4} мм рт. ст., при этом наблюдается красно-коричневая окраска конденсата из-за присутствия EuO .

Сведения о моноокисях других РЗЭ получены лишь в специфических условиях высокого вакуума и высоких температур. Гольдштейн, Уайт и другие²³⁻²⁵ исследовали масс-спектрометрически испарение La_2O_3 и Nd_2O_3 , а также реакции обмена кислородом между La, Ce, Pr, Nd и их моноокисями. Они установили, что окислы La_2O_3 и Nd_2O_3 испаряются стехиометрически при составе $\text{Ln}_2\text{O}_{2.96}$. В парах были обнаружены ионы LuO^+ , Ln^+ , O^+ , причем ионы Ln^+ появлялись только при энергии ионизирующих электронов, больше некоторой определенной величины, то есть их появление было связано с разрушением молекул LnO при электронной бомбардировке. При испарении Lu_2O_3 и Dy_2O_3 состав пара был другим, в случае Lu_2O_3 в паре были LuO и Lu , в случае Dy_2O_3 — почти исключительно Dy , что объясняется уменьшением устойчивости молекул LuO .

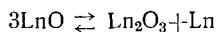
Для реакций типа



были определены ΔH° и ΔS° при температурах $\sim 2000^\circ \text{K}$. Расчет по этим данным стандартных теплот образования связан с большими погрешностями из-за отсутствия данных по теплоемкостям. Для газообразных моноокисей La, Ce, Pr, Nd получены значения ΔH°_0 образования, одинаковые в пределах экспериментальной ошибки и равные от -27 до -38 ккал. Интересно, что энергии диссоциации газообразных моноокисей LaO , CeO , PrO , NdO , SmO , EuO , GdO , TbO , LuO , YO ²⁵ различаются как раз на величину разности в теплотах сублимации соответствующих металлов.

Щукарев и Семенов²⁶ исследовали также масс-спектрометрически состав пара над окислами всех РЗЭ, кроме Tu, и установили, что летучесть окислов РЗЭ в высоком вакууме, а также состав их паров, значительно различаются для окислов различных элементов. Наблюдается общая тенденция понижения прочности газообразных молекул LnO от La к Lu. Ни в одном случае в парах не были обнаружены ионы Ln_2O_3^+ или $(\text{LnO})_n^+$, а над окислами Ce, Pr и Tb были обнаружены ионы CeO_2^+ , PrO_2^+ , TbO_2^+ .

Сведений об устойчивости моноокисей РЗЭ (кроме европия) в твердом состоянии при комнатной температуре не имеется. Используя среднее значение стандартной теплоты образования газообразной моноокиси LnO (-30 ккал/моль^{23, 24}) и полагая, что ее теплота сублимации близка к теплоте сублимации BaO и SrO (~ 120 ккал/моль²⁷), получаем для стандартной теплоты образования твердых моноокисей La, Ce, Pr и Nd величину ~ 150 ккал/моль. В первом приближении можно считать, что моноокись в твердом состоянии будет устойчивой, если ΔH° реакции диспропорционирования на полоторный окисел и металл будет положительной. Если принять для теплоты образования Ln_2O_3 величину 430 ккал/моль⁴, то ΔH°_{298} реакции



получается равной 20 ккал/моль. Таким образом, вполне может оказаться, что моноокиси некоторых РЗЭ устойчивы и в твердом состоянии при комнатной температуре.

Клемм и Сенф²⁸ получили EuS , EuSe , EuTe нагреванием EuCl_2 в токе водорода с избытком S, Se или Te, который затем удалялся нагреванием в токе водорода при более высокой температуре. Измерения магнитной восприимчивости показали, что EuS , EuSe и EuTe — соединения с ионной связью, в которых содержатся ионы Eu^{2+} . Двухвалентные Sm и Yb также образуют моносulfиды, а в sulfидах

Ln_3S_4 показано содержание ионов Ln^{2+} и Ln^{3+} ²⁹⁻³¹. Описаны свойства и структуры некоторых других соединений РЗЭ с металлоидами V и VI групп ³²⁻³⁴.

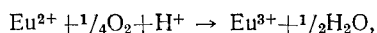
Моносulfиды РЗЭ, для которых двухвалентное состояние менее характерно, обладают интересными электрическими свойствами ³⁵⁻⁴⁰. В частности, они в твердом состоянии обладают значительной электропроводностью, близкой к электропроводности соответствующих металлов. Данные по электропроводности и магнитной восприимчивости твердых моносulfидов свидетельствуют о наличии в решетке этих соединений обычных трехзарядных ионов РЗЭ, а также электронов, дающих металлическую связь. Таким образом, указанные sulfиды занимают промежуточное положение между соединениями с ионной и металлической связью. Их общую формулу можно записать в виде $\text{Ln}^{3+}e-\text{S}^{2-}$. Аналогичными свойствами обладают и некоторые ацетилиды РЗЭ, $\text{Ln}^{3+}e-\text{C}_2^{2-}$ ⁴¹⁻⁴⁴. Как уже отмечалось выше, такое же явление было обнаружено и у диинидов лантана, церия и празеодима.

III. ХЛОРИДЫ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ НИЗШЕЙ СТЕПЕНИ ОКИСЛЕНИЯ

Химия хлоридов РЗЭ низшей степени окисления изучена в настоящее время относительно наиболее полно, однако имеющиеся количественные данные очень часто являются приближенными или носят ориентировочный характер.

1. Калориметрия дихлоридов РЗЭ

Хотя дихлориды Sm, Eu и Yb известны сравнительно давно, была сделана лишь одна попытка ⁴⁵⁻⁴⁷ калориметрически определить их теплоты образования. Теплоты растворения указанных дихлоридов в 6 M HCl определяли в микрокалориметре. При этом выяснилось, что EuCl_2 реагирует с раствором HCl в отсутствие воздуха очень медленно, а в присутствии воздуха идет побочная реакция



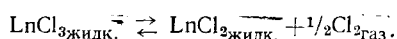
в которую вступают различные количества Eu^{2+} ; в силу этого теплоту образования EuCl_2 определить не удалось. Окисление Sm^{2+} до Sm^{3+} кислородом воздуха не происходило, так как были получены одинаковые результаты при насыщении кислоты водородом и воздухом. В случае YbCl_2 окисление происходило лишь в незначительной степени.

Дихлориды получали восстановлением безводных трихлоридов водородом при 650° в течение 6 часов. В случае самария продукт восстановления содержал лишь 69,4% SmCl_2 . Поскольку теплоты растворения металлических Sm и Yb неизвестны, при расчете теплот образования дихлоридов были использованы потенциалы восстановления Sm^{3+} и Yb^{3+} на ртутном катоде ^{48, 49}. В итоге были получены значения стандартных энтальпий образования —195,6 ккал/моль для SmCl_2 и —184,5 ккал/моль для YbCl_2 .

Была определена также энтальпия образования дихлорида неодима ^{5, 50} по растворению металла и дихлорида в 0,2 N растворе HCl. Дихлорид Nd синтезировали сплавлением трихлорида и металла, взятых в стехиометрических количествах, в молибденовых тиглях в атмосфере аргона. Полученное значение энтальпии образования NdCl_2 , равное —163,2 ккал/моль, хорошо совпадает с рассчитанным по данным диаграмм плавкости и давления в системе $\text{NdCl}_3 - \text{Nd}$ ^{5, 7}.

2. Диссоциация трихлоридов самария, европия и иттербия

Авторы^{50, 51} использовали для определения термодинамических характеристик ди- и трихлоридов Sm, Eu и Yb реакцию диссоциации расплавленных трихлоридов с отщеплением хлора:



Равновесное давление хлора определяли при помощи кварцевого мембранного нуль-манометра⁵² в температурном интервале 600—960°. По величине равновесного давления хлора с учетом навески хлорида и объема мембранной камеры были определены концентрации ди- и трихлоридов в расплаве и вычислены соответствующие константы равновесия, которые позволили получить значения ΔF° , ΔH° и ΔS° процесса диссоциации.

Оказалось, что при средней температуре ~800° величина ΔH° диссоциации составляет 28,8 ккал для SmCl_3 ; 11,6 ккал для EuCl_3 и 24,0 ккал для YbCl_3 , а ΔS° для всех трех хлоридов близко к 9 э. е. При расчете стандартных теплот образования дихлоридов Sm, Eu и Yb были использованы стандартные энтальпии образования SmCl_3 (—243 ккал/моль), EuCl_3 (—241 ккал/моль) и YbCl_3 (—223 ккал/моль), полученные интерполяцией данных для трихлоридов других РЗЭ^{53, 54}, а также приближенное значение ΔC_p реакции диссоциации, равное —12 ккал моль · град в температурном интервале 25—900°.

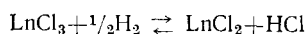
Были найдены^{50, 51} стандартные энтальпии образования SmCl_2 (—203 ккал/моль), EuCl_2 (—217 ккал/моль) и YbCl_2 (—186 ккал/моль). Полученное значение для SmCl_2 ближе к оценке Брюэра¹⁴ (—203 ± 7 ккал/моль), чем к определенной калориметрически величине —195,6 ккал/моль. Для EuCl_2 полученное значение также близко к оценке Брюэра¹⁴ (—210 ± 7 ккал/моль), а для YbCl_2 наблюдается хорошее совпадение с калориметрически определенной величиной —184,5 ккал/моль. Изученная реакция диссоциации трихлоридов позволила также определить абсолютную энтропию S°_{298} трихлоридов (34 э. е.), если для дихлоридов принять значение S°_{298} , равное 32 э. е.

Полученные термодинамические данные позволяют рассмотреть некоторые равновесия с участием ди- и трихлоридов Sm, Eu и Yb.

Безводные трихлориды РЗЭ обычно получают хлорирующим обжигом соответствующих окислов^{7, 55}. При этом в случае SmCl_3 , EuCl_3 и YbCl_3 возникает опасность их частичной диссоциации и образования дихлоридов в качестве примеси. Расчет показывает, что в случае хлорирования в токе хлора ($P_{\text{Cl}_2} \approx 1$ атм) расплавленные трихлориды вблизи их температур плавления будут содержать следующие количества дихлоридов (в мол. %): SmCl_3 0,005; EuCl_3 8; YbCl_3 0,1. В указанных условиях SmCl_3 и YbCl_3 получаются достаточно чистыми, даже если хлорирование велось в расплаве, а EuCl_3 , который, ввиду его низкой температуры плавления обычно получают в сплавленном состоянии, необходимо измельчать и прогревать в токе хлора, не доводя, однако, до плавления. Твердый EuCl_2 должен при этом полностью превратиться в EuCl_3 , так как давление хлора над твердыми трихлоридами этих элементов гораздо меньше (в случае отсутствия твердых растворов), чем над расплавленными, и составляет при 620° для SmCl_3 $5 \cdot 10^{-7}$, EuCl_3 5, YbCl_3 $2 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст. Твердый EuCl_3 должен полностью разлагаться в вакууме до EuCl_2 . В расплавленном состоянии SmCl_3 и YbCl_3 также в значительной степени разлагаются в вакууме до дихлоридов.

Восстановление трихлоридов водородом является обычным способом получения SmCl_2 , EuCl_2 и YbCl_2 . Изменение свободной энергии

ΔF° реакции восстановления твердых SmCl_3 , EuCl_3 и YbCl_3 водородом:



составляет при 620° соответственно -5 , -20 и -9 ккал. Если учесть образование в системах $\text{LnCl}_3\text{—LnCl}_2$ промежуточного соединения $\text{LnCl}_3 \cdot n\text{LnCl}_2$ ^{7, 50}, то возможность полного восстановления твердого SmCl_3 делается сомнительной. Восстановление в расплаве теоретически должно идти до конца, однако скорость этой реакции в случае SmCl_3 , по-видимому, слишком мала. Восстановлением трихлоридов остальных РЗЭ в большинстве случаев можно пренебречь. Расчет с использованием приближенных значений теплот образования дихлоридов показывает⁵, что заметное восстановление можно ожидать в случае хлоридов Nd, Pm, Er, Tu и Sc.

3. Диаграммы плавкости систем трихлорид — редкоземельный металл

Дихлориды других РЗЭ менее устойчивы, чем дихлориды Sm, Eu и Yb, и могут быть получены восстановлением трихлоридов соответствующими редкоземельными металлами. Изучение диаграмм плавкости систем $\text{LnCl}_3\text{—Ln}$ позволяет не только выявить существование дихлоридов, но дает также некоторые сведения о взаимодействии между три- и дихлоридами как в твердом состоянии, так и в расплаве, а в случае инконгруэнтного плавления дихлорида позволяет приблизительно рассчитать его теплоту образования. Изучение этих систем осложняется высокой реакционной способностью дихлоридов и редкоземельных металлов. Расплав обычно помещают в молибденовые или танталовые сосуды, в которых создается атмосфера из тщательно очищенного аргона или гелия. Другие металлы или керамические материалы для этих исследований непригодны. О том, какое внимание должно быть уделено технике эксперимента, можно судить по истории измерения электропроводности в системе $\text{CeCl}_3\text{—Ce}$ ^{56–58}, когда реакция расплава с материалом сосуда совершенно исказила полученные результаты.

В настоящее время получены диаграммы плавкости систем $\text{LaCl}_3\text{—La}$ ⁵⁹, $\text{CeCl}_3\text{—Ce}$ ⁶⁰, $\text{PrCl}_3\text{—Pr}$ ^{7, 50, 61, 86}, $\text{NdCl}_3\text{—Nd}$ ^{7–9, 50}, $\text{SmCl}_3\text{—Sm}$, $\text{YCl}_3\text{—Y}$, $\text{ScCl}_3\text{—Sc}$ ^{6, 50}.

В системах $\text{LaCl}_3\text{—La}$, $\text{CeCl}_3\text{—Ce}$ и $\text{YCl}_3\text{—Y}$ не обнаружено образования какого-либо химического соединения низшей степени окисления. Растворимость металла при температуре эвтектики составляет, соответственно, 9 (826°), 9,3 (777°) и 2 мол. % (716°).

В системе $\text{PrCl}_3\text{—Pr}$ образуется малоустойчивое промежуточное соединение, которое, по-видимому, имеет состав $\text{PrCl}_3 \cdot \text{PrCl}_2$ и существует в твердом состоянии в узком температурном интервале 665—640°. Ниже 640° оно разлагается на твердый PrCl_3 и металл. При комнатной температуре в этой системе рентгенографически не было найдено каких-либо соединений низшей степени окисления⁸. Имеются сведения⁶², что в этой системе также было обнаружено малоустойчивое промежуточное соединение.

В системе $\text{NdCl}_3\text{—Nd}$ ^{8, 9} обнаружен плавящийся с разложением NdCl_2 , а также два промежуточных соединения состава $\text{NdCl}_{2,27}$ и $\text{NdCl}_{2,37}$. Рентгенографически было показано, что NdCl_2 изоморфен с SmCl_2 и EuCl_2 . Авторы^{7, 50} также исследовали систему $\text{NdCl}_3\text{—Nd}$ и подтвердили образование устойчивого дихлорида NdCl_2 . Для промежуточных соединений были найдены стехиометрические составы $\text{NdCl}_3 \cdot 2\text{NdCl}_2$ и $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{NdCl}_2$.

В системе $\text{SmCl}_3\text{—Sm}$ ^{6, 50} образуется плавящийся при 859° дихлорид SmCl_2 , а также промежуточное соединение $\text{SmCl}_3 \cdot 4\text{SmCl}_2$. По внешнему виду и по температуре плавления SmCl_2 , полученный

сплавлением SmCl_3 и металлического самария, отличается от NdCl_2 , получаемого восстановлением SmCl_3 водородом, и очень похож на NdCl_2 .

Так же, как и в системе $\text{NdCl}_3\text{—Nd}$, в системе $\text{SmCl}_3\text{—Sm}$ обнаружен фазовый переход в области составов $\text{SmCl}_2\text{—Sm}$, лежащий ниже температуры плавления дихлорида. Никакого удовлетворительного объяснения этому явлению пока не дано, во всяком случае оно может свидетельствовать о сложной природе NdCl_2 и SmCl_2 . По-видимому, они являются переходными между нормальными дихлоридами EuCl_2 и YbCl_2 и металлообразными соединениями, обнаруженными у иодидов¹¹. Не исключено также, что эти переходы связаны с дальнейшим взаимодействием дихлоридов с металлами. С этой точки зрения представляет интерес исследование систем $\text{EuCl}_2\text{—Eu}$ и $\text{YbCl}_2\text{—Yb}$, образованных солеобразными дихлоридами европия и иттербия.

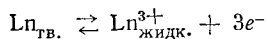
В системе $\text{ScCl}_3\text{—Sc}$ ^{6, 50} обнаружен дихлорид ScCl_2 , плавящийся с разложением, а также промежуточное соединение состава $2\text{ScCl}_3\cdot\text{ScCl}_2$. Ранее Барбер и другие⁶³ рассчитали теплоту образования ScCl_2 по циклу Борна — Габера и пришли к выводу, что ScCl_2 должен быть мало устойчив. Теплота образования ScCl_2 , рассчитанная по данным диаграммы плавкости, составляет 145 ккал/моль^{6, 50, 51}.

4. Давление насыщенного пара в системах трихлорид — редкоземельный металл

Другим методом исследования низших хлоридов РЗЭ служит измерение давления насыщенного пара над расплавленными трихлоридами, содержащими растворенные металлы. Одновременно можно получить сведения о растворимости редкоземельных металлов в расплаве при высокой температуре. Авторы^{64, 65} разработали удобный для этой цели вариант метода «точки кипения» и произвели измерения давления насыщенного пара в системах $\text{ScCl}_3\text{—Sc}$, $\text{YCl}_3\text{—Y}$, $\text{LaCl}_3\text{—La}$, $\text{PrCl}_3\text{—Pr}$, $\text{NdCl}_3\text{—Nd}$ и $\text{ErCl}_3\text{—Er}$ в интервале температур 1000—1400°^{6, 7, 50, 51, 66}. Исползованные в работе кварцевые ампулы покрывались внутри плотным слоем металлического молибдена путем восстановления паров MoCl_5 водородом⁶⁷. Такие ампулы позволяют при навеске вещества всего 0,2—0,5 г получить точку на диаграмме плавкости, а затем измерить для этого состава давление насыщенного пара при любой желаемой температуре вплоть до 1400°.

Полученные для указанных систем изотермы «давление насыщенного пара — состав» можно разбить на три типа.

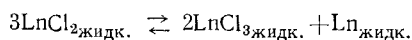
В системах $\text{LaCl}_3\text{—La}$ и $\text{YCl}_3\text{—Y}$ экспериментальные точки вплоть до области расслаивания ложатся на прямую, пересекающую ось составов в точке, соответствующей металлу. Это соответствует атомарному растворению металла или растворению по механизму Бредига⁶²:



В системах $\text{NdCl}_3\text{—Nd}$ и $\text{ErCl}_3\text{—Er}$ имеются лишь незначительные положительные или отрицательные отклонения от линии, пересекающей ось абсцисс на составе, соответствующем дихлориду, то есть в расплаве образуются двухзарядные ионы Nd^{2+} и Er^{2+} .

Системы $\text{PrCl}_3\text{—Pr}$ и $\text{ScCl}_3\text{—Sc}$ относятся к промежуточному типу. На основании имеющихся пока сведений трудно сказать, вызывается ли это одновременным присутствием в расплаве двухзарядных ионов и свободных электронов (механизм Бредига) или это связано с димеризацией двухзарядных ионов. Данные Бредига⁶² по электропроводности расплавов в системах $\text{LaCl}_3\text{—La}$, $\text{PrCl}_3\text{—Pr}$ и $\text{NdCl}_3\text{—Nd}$ тоже, по-видимому, не дают возможности различить эти два механизма.

Во всех случаях в возгоне были визуально обнаружены лишь соответствующие трихлориды, дихлориды PrCl_2 , NdCl_2 , ErCl_2 , ScCl_2 при указанных температурах в парах неустойчивы и экзотермически диспропорционируют на соответствующий газообразный трихлорид и расплавленный металл. Теплоты испарения трихлоридов из расплавов, ненасыщенных по отношению к металлу, близки к теплотам испарения чистых трихлоридов^{50, 68}. В предположении, что весь металл в случаях Sc, Pr, Nd и Er находится в расплаве в виде дихлорида, можно вычислить константу равновесия реакции диспропорционирования дихлорида:



а оценив ΔS° этой реакции, можно определить теплоту образования дихлорида. Расчеты с учетом средних теплоемкостей компонентов дали величины, близкие к полученным из диаграмм плавкости.

В системах $\text{PrCl}_3\text{—Pr}$ и $\text{NdCl}_3\text{—Nd}$ оказалось возможным построить изотермы «давление насыщенного пара — состав расплава» для нескольких температур, что позволило определить ΔF° , ΔH° и ΔS° реакции диспропорционирования при средней температуре опыта 1250° . В частности, для приведенной выше реакции диспропорционирования дихлорида ΔH° равно в случае PrCl_2 24 ± 10 ккал, в случае NdCl_2 38 ± 10 ккал, а $\Delta S^\circ = 15$ э. е. для обоих дихлоридов.

Приведение термодинамических данных, полученных при высоких температурах, к стандартным условиям сопряжено со значительными ошибкам из-за почти полного отсутствия экспериментальных данных по теплоемкостям компонентов реакций; однако теплота образования NdCl_2 , определенная калориметрически, находится в хорошем согласии с рассчитанной указанным выше способом по данным диаграмм плавкости и давления пара^{5, 50}.

5. Давление насыщенного пара дихлоридов самария, европия и иттербия

Авторы^{50, 51} измерили давление насыщенного пара чистых дихлоридов SmCl_2 , EuCl_2 и YbCl_2 в температурном интервале $1200\text{—}1400^\circ$. Дихлорид Sm был получен сплавлением стехиометрических количеств SmCl_3 и металлического Sm, а дихлориды Eu и Yb получали восстановлением трихлоридов металлическим цинком.

Дихлориды РЗЭ оказались очень малолетучими веществами, давление насыщенного пара при максимальной температуре опыта 1400° составляет в случае $\text{SmCl}_2 \sim 10$, $\text{EuCl}_2 \sim 3$ и $\text{YbCl}_2 \sim 5$ мм рт. ст. Поэтому значение теплоты испарения было найдено с достаточной точностью лишь в случае SmCl_2 (60 ккал/моль при средней температуре 1300°), а для EuCl_2 и YbCl_2 теплоты испарения были рассчитаны на основании экспериментальных данных по давлению насыщенного пара в предположении, что ΔS испарения этих дихлоридов (при соответствующем давлении пара) равно ΔS испарения SmCl_2 .

Температуры кипения SmCl_2 , EuCl_2 и YbCl_2 равны 1950 , 2100 и 2050° . Ход летучести дихлоридов в ряду $\text{SmCl}_2\text{—EuCl}_2\text{—YbCl}_2$ не обнаруживает монотонной зависимости от порядкового номера металла, как это наблюдается в ряду трихлоридов РЗЭ. Наблюдается скорее другая закономерность, а именно: чем менее устойчив дихлорид, тем он более летуч. Это наводит на мысль о том, что могут испаряться не сами дихлориды, а продукты их диспропорционирования — металлы и трихлориды, которые в более холодных частях прибора снова дают дихлориды (в возгоне визуально были обнаружены лишь соответствующие дихло-

риды). Однако приближенный термодинамический расчет не подтверждает этого предположения, особенно в случае дихлоридов европия и иттербия.

Можно также думать, что такой ход летучести связан с самой природой дихлоридов. Действительно, если сопоставить температуры кипения фторидов элементов II группы Периодической системы⁶⁹ с ионными радиусами соответствующих двухзарядных катионов, то можно обнаружить, что точки для температур кипения дифторидов щелочноземельных элементов ложатся на плавную линию с максимумом в области радиусов ионов 1,1—1,2 Å. Для дихлоридов щелочноземельных элементов⁶⁹ также имеется максимум температур кипения в той же области ионных радиусов. Появление максимума температур кипения дихлоридов РЗЭ вблизи EuCl_2 (радиус иона Eu^{2+} равен 1,24 Å) с этой точки зрения укладывается в общие закономерности, свойственные дигалогенидам.

6. Электропроводность и плотность в системах трихлорид — редкоземельный металл

Изучение электрических свойств расплавов, содержащих растворенные металлы, служит удобным и распространенным способом изучения природы этих расплавов и термодинамических характеристик галогенидов низшей степени окисления, если они образуются при растворении металлов^{70, 71}.

Меллорс и Сендерофф^{56, 72} изучили э. д. с., плотность и электропроводность в системе $\text{CeCl}_3\text{—Ce}$ и пришли к выводу, что при растворении металла в CeCl_3 образуются ионы Ce^+ , однако в дальнейшем было показано⁵⁷, что эти данные ошибочны, так как расплав находился в контакте с Al_2O_3 . Бредиг с сотрудниками^{58, 62} произвели повторные измерения электропроводности в этой системе, а также в системах $\text{LaCl}_3\text{—La}$, $\text{PrCl}_3\text{—Pr}$ и $\text{NdCl}_3\text{—Nd}$. Электропроводность расплава в случаях лан-

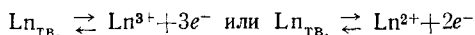
ТАБЛИЦА 1

Некоторые характеристики ди- и трихлоридов РЗЭ

Элемент	$-\Delta H_{298}^\circ$ образования ккал/моль		Температура плавления дихлоридов, °С
	дихлоридов	трихлоридов	
Sc	145 50,51	221 76	805 (разл) ^{6,50}
Pr	163 50,51	252 54	—
Nd	163,2 5,50	246,5 5,50	835 (разл) ^{7 10}
Sm	{ 203 50,51 195,6 45	243 *	859
Eu	217 50,51	241 *	738 ⁵⁰
Er	150 50	229 54	—
Yb	{ 186 50,51 184,5 45	223 *	723 ⁴

* Экстраполяция данных Спеддинга⁶⁴.

тана и церия резко возрастает при добавлении металла, что может быть объяснено только образованием в расплаве свободных электронов. Механизм образования этих электронов — ионизация атомов растворенного металла:



В системе $\text{NdCl}_3\text{—Nd}$ при увеличении концентрации металла наблюдается лишь незначительный рост электропроводности, то есть ионы Nd^{2+} почти не диссоциируют на Nd^{3+} и e^- . Система $\text{PrCl}_3\text{—Pr}$ занимает промежуточное положение, но гораздо ближе к системе $\text{NdCl}_3\text{—Nd}$. Бредиг и другие полагают⁶², что это свидетельствует о существовании в расплаве ионов Pr^{2+} , близких по устойчивости к ионам Nd^{2+} .

Известны также попытки теоретически обосновать явления, наблюдающиеся при растворении металлов в расплавленных галогенидах^{73–75}.

В заключение этой главы в табл. 1 приводим сводку имеющихся в литературе стандартных энтальпий образования твердых дихлоридов РЗЭ и соответствующих им трихлоридов, поскольку в большинстве случаев величины для дихлоридов рассчитаны на основе энтальпий образования трихлоридов.

Приведенные в табл. 1 температуры плавления дихлоридов свидетельствуют о том, что, как и в случае диодидов¹¹, имеются две группы дихлоридов, различающиеся по физическим и химическим свойствам: сравнительно мало устойчивые дихлориды ScCl_2 , NdCl_2 и SmCl_2 , имеющие относительно высокие температуры плавления и представляющие собой черные, блестящие кристаллические вещества, и более устойчивые дихлориды EuCl_2 и YbCl_2 , плавящиеся при сравнительно низкой температуре.

IV. О ВОЗМОЖНОСТИ СУЩЕСТВОВАНИЯ ДИГАЛОГЕНИДОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Рассмотренный экспериментальный материал по химии галогенидов РЗЭ низшей степени окисления показывает, что работа в этой области еще только начинается и экспериментальные данные для галогенидов многих РЗЭ отсутствуют. Особенно это относится к фторидам и бромидам. Что касается иодидов, то диодиды обнаружены у всех элементов цериевой группы. Закономерности, обнаруженные в цериевой группе, по-видимому, если судить по ионизационным потенциалам и энергиям сублимации металлов, будут действительны и для элементов иттриевой группы, так что можно ожидать получения диодидов всех элементов иттриевой группы, а также иттрия и скандия. Из этих диодидов ScI_2 и ErI_2 , наряду с известными TuI_2 и YbI_2 , по-видимому, будут представлять собой «нормальные» диодиды, другие, возможно, окажутся металлообразными соединениями. Правда, устойчивость металлообразных соединений в иттриевой группе должна быть ниже, чем в цериевой группе, так как I_3 для элементов иттриевой группы несколько больше.

Среди дибромидов РЗЭ тоже, по-видимому, будут найдены и типичные солеобразные, и металлообразные соединения.

Среди дихлоридов РЗЭ металлообразные соединения в той отчетливо выраженной форме, как у диодидов, не были и вряд ли будут найдены (у дихлоридов NdCl_2 , SmCl_2 и ScCl_2 остаются лишь некоторые признаки таких соединений, например, цвет). Это, вероятно, связано с большим сродством к электрону у атома хлора, чем у атома йода. Правда, в расплавленном состоянии грани в значительной степени стираются¹¹, растворы La и Ce в расплавленных трихлоридах представляют собой настоящие ионно-электронные жидкости⁷⁷.

Обнаружение металлообразных соединений у фторидов РЗЭ можно считать маловероятным.

Поскольку для дихлоридов и дифторидов РЗЭ, по-видимому, допустимо пренебречь составляющей энергии образования, связанной с наличием дополнительной металлической связи в кристалле, можно считать⁵ теплоты образования солеобразных (ионных) дигаалогенидов

по циклу Борна — Габера с использованием для расчета энергии кристаллической решетки уравнения Капустинского*.

$$Q = U + 2E - \sigma - D - \Sigma I_1 + I_2$$

где: U — энергия кристаллической решетки; E — сродство атома галогена к электрону; σ — теплота сублимации металла; D — энергия диссоциации молекул галогенов; $\Sigma I_1 + I_2$ — сумма первого и второго ионизационных потенциалов атомов РЗЭ.

Еще в 1950 г. Брюэр¹⁴ попытался оценить возможности получения некоторых дихлоридов РЗЭ и предположил, что, кроме SmCl_2 , EuCl_2 и YbCl_2 , будут получены устойчивые NdCl_2 , TuCl_2 и малоустойчивые PrCl_2 , HoCl_2 и ErCl_2 . Он же высказал предположение, что моногалогениды РЗЭ неустойчивы. Наши расчеты подтвердили, что моногалогениды всех РЗЭ должны экзотермически, с большим тепловым эффектом, диспропорционировать на металл и тригалогенид⁵.

При расчете энергий кристаллических решеток лучшее совпадение с имеющимися экспериментальными данными было получено в случае трихлоридов с обычным, а в случае дихлоридов — с уточненным уравнением Капустинского⁷⁸. При расчетах со фторидами уточненное уравнение Капустинского также было использовано только для дифторидов.

Поскольку радиусы двухзарядных ионов РЗЭ известны лишь для самария, европия и иттербия, мы использовали для расчета энергии кристаллической решетки приближенные значения радиусов, найденные по аналогии с парами ионов $\text{Sm}^{2+} - \text{Sm}^{3+}$, $\text{Eu}^{2+} - \text{Eu}^{3+}$ и $\text{Yb}^{2+} - \text{Yb}^{3+}$.

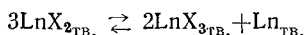
Величина $2E - D$ принята равной 118 ккал для дихлоридов и 130 ккал для дифторидов⁷⁹. Теплоты сублимации редкоземельных металлов определены Спеддингом, Уайтом и другими⁸⁰⁻⁸².

Данные по первым потенциалам ионизации РЗЭ⁸³⁻⁸⁵ позволяют принять эти потенциалы равными $5,6 \pm 0,1$ eV для элементов цериевой группы и $6,2 \pm 0,2$ eV для элементов иттриевой группы. Имеющиеся данные по вторым потенциалам ионизации элементов цериевой группы⁸³, а также рассчитанные по циклу Борна — Габера из термодинамических данных, позволяют считать $\Sigma I_1 + I_2$ также постоянной и равной для всех элементов цериевой группы $16,9 \pm 0,3$ eV. Для элементов иттриевой группы $\Sigma I_1 + I_2$ также была принята постоянной и равной 18,9 eV.

В табл. 2 приведены рассчитанные нами указанным выше способом приближенные значения теплот образования дихлоридов и дифторидов, а также соответствующие значения теплот образования трихлоридов, найденные экспериментально^{53, 54} или интерполяцией экспериментальных данных.

Теплоты образования трифторидов рассчитаны по термохимическому циклу с использованием значений суммы трех ионизационных потенциалов РЗЭ $\Sigma I_1 + I_2 + I_3$, найденных по тому же циклу из теплот образования соответствующих трихлоридов.

Одних теплот образования дифторидов и дихлоридов еще недостаточно, чтобы судить об их устойчивости. Для этого необходимо рассмотреть реакцию диспропорционирования дигалогенидов на металл и устойчивый тригалогенид, то есть реакцию



Значения теплот диспропорционирования дифторидов и дихлоридов также приведены в табл. 2.

* Возникающие при таком приближенном расчете ошибки, которые могут быть особенно значительны в случае фторидов, при рассмотрении изменения устойчивости по группе РЗЭ носят в значительной мере систематический характер.

ТАБЛИЦА 2

Расчет устойчивости дигалогенидов РЗЭ

Элемент	σ ккал/э-атом	Радиусы ионов, А		Ионизационные потенциалы			$-\Delta H_{298}^{\circ}$ ккал/моль					
		r^{+}	r^{++}	$\Sigma I_1 + I_2$	$\Sigma I_1 + I_2 + I_3$	I_3	образова- ния дихло- ридов	образова- ния три- хлоридов	диспропор- ционирова- ния дихло- ридов	образова- ния диф- торидов	образова- ния триф- торидов	диспропор- ционирова- ния диф- торидов
La	97	1,22	1,38	390	832	443	128	256	128	213	435	231
Ce	96	1,18	1,36	390	848	459	131	253	113	217	435	219
Pr	78	1,16	1,31	390	873	482	156	252	36	244	436	140
Nd	76	1,15	1,29	390	884	494	161	246	9	250	431	112
Pm	62	1,14	1,27	390	901	510	178	246	— 42	268	432	60
Sm	50	1,13	1,26	390	919	528	192	243	— 102	282	431	16
Eu	42	1,13	1,24	390	929	540	200	241	— 118	294	429	— 24
Gd	84	1,11	1,22	436	894	459	117	240	129	209	430	233
Tb	87	1,09	1,19	436	901	466	118	236	118	212	428	220
Dy	62	1,07	1,16	436	945	510	148	233	22	243	418	107
Ho	70	1,05	1,13	436	936	501	145	231	27	241	427	131
Er	66	1,04	1,12	436	945	510	150	229	8	247	426	111
Tu	58	1,04	1,11	436	956	519	159	226	— 25	257	423	75
Yb	40	1,00	1,06	436	990	554	185	223	— 109	286	425	— 8
Lu	95	0,99	1,04	436	940	503	133	221	43	235	425	145
Y	97	1,06	1,12	436	903	466	119	233	109	216	429	210
Sc	79	0,83	0,9—1,0	447	1012	565	151 ⁶³	221	— 11	272	445	74

Результаты, приведенные в табл. 2, позволяют сделать некоторые качественные выводы относительно устойчивости дихлоридов и дифторидов РЗЭ: 1) наряду с известными NdCl_2 , SmCl_2 , EuCl_2 , YbCl_2 и ScCl_2 могут быть получены устойчивые PmCl_2 и TuCl_2 ; 2) среди менее устойчивых, кроме известного PrCl_2 , могут быть, по-видимому, получены в твердом состоянии также HoCl_2 и ErCl_2 ; 3) нельзя ожидать образования дихлоридов LaCl_2 , CeCl_2 , GdCl_2 , TbCl_2 и YCl_2 в твердом состоянии. Эти соединения, или точнее, ионы La^{2+} , Ce^{2+} , Gd^{2+} , Tb^{2+} и Y^{2+} , по-видимому, отсутствуют и в расплаве; 4) среди дифторидов устойчивыми при комнатной температуре являются, по-видимому, лишь SmF_2 , EuF_2 и YbF_2 . Не исключено, однако, что при высоких температурах могут появиться признаки образования промежуточного соединения между LnF_2 и LnF_3 в случае скандия, тулия и прометия. У всех остальных РЗЭ образование дифторидов следует, по-видимому, считать мало вероятным.

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Klemm, Ztschr. anorg. Chem., **184**, 345 (1929).
2. W. Klemm, Там же, **187**, 29 (1930).
3. G. Jantsch, W. Klemm, Там же, **216**, 80 (1933).
4. В. В. Серебрянников, Химия редкоземельных элементов, т. I, изд. Томского ун-та, Томск, 1959.
5. О. Г. Поляченко, Г. И. Новиков, Ж. неорг. химии, **8**, 1567 (1963).
6. О. Г. Поляченко, Г. И. Новиков, ЖОХ, **33**, 2797 (1963).
7. Г. И. Новиков, О. Г. Поляченко, Ж. неорг. химии, **8**, 1053 (1963).
8. L. F. Druding, J. D. Corbett, J. Am. Chem. Soc., **81**, 5512 (1959).
9. L. F. Druding, J. D. Corbett, Там же, **83**, 2462 (1961).
10. L. B. Asprey, F. H. Kruse, J. Inorg. Nucl. Chem., **13**, 32 (1960).
11. J. D. Corbett, L. F. Druding, W. J. Burkhard, C. B. Lindahl, Discuss. Faraday Soc., **1961**, 79.
12. J. D. Corbett, L. F. Druding, C. B. Lindahl, J. Inorg. Nucl. Chem., **17**, 176 (1961).

13. А. Н. Зеликман, *Металлургия редкоземельных металлов, тория и урана*, Металлургиздат, М., 1961.
14. L. L. Quill, *The Chemistry and Metallurgy of Miscellaneous Materials*, 1950.
15. A. D. Kirshenbaum, J. A. Cahill, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **14**, 148 (1960).
16. Л. Е. Ивановский, Н. Г. Илющенко, В. Л. Зязев, А. Ф. Плеханов, Труды Ин-та электрохимии АН УССР, **1960**, 55.
17. W. A. Chupka, M. G. Inghram, R. F. Porter, *J. Chem. Phys.*, **24**, 792 (1956).
18. J.-C. Achard, *C. r.*, **245**, 1064 (1957).
19. J.-C. Achard, *C. r.*, **244**, 3059 (1957).
20. Методы разделения редкоземельных металлов, ИЛ, Москва, 1961.
21. J.-C. Achard, *C. r.*, **250**, 3025 (1960).
22. J.-C. Achard, *Bull. Soc. Chim. France*, **1961**, 31.
23. H. W. Goldstein, D. White, *J. Phys. Chem.*, **65**, 1400 (1961).
24. P. N. Walsh, D. F. Dever, D. White, Там же, **65**, 1410 (1961).
25. D. White, P. N. Walsh, L. L. Ames, H. W. Goldstein, *Thermodynamics of Nuclear Materials*, стр. 417, International Atomic Energy Agency, Vienna, 1962.
26. С. А. Щукарев, Г. А. Семенов, ДАН, **141**, 652 (1961).
27. В. А. Медведев, ЖФХ, **35**, 1481 (1961).
28. W. Klemm, H. Senff, *Ztschr. anorg. Chem.*, **241**, 259 (1939).
29. L. Domange, J. Flahaut, M. Guittard, *C. r.*, **249**, 697 (1959).
30. J. Flahaut, L. Domange, M. Guittard, J. Lories, *Bull. Soc. Chim. France*, **1961**, 102.
31. M. D. Houston, *Ceram. Age*, **77**, 50 (1961).
32. L. H. Brixner, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **15**, 199 (1960).
33. A. Iandelli, *Atti Accad. Linc.*, **30**, 201 (1961).
34. G. L. Olcese, Там же, **30**, 195 (1961).
35. M. Picon, L. Domange, J. Flahaut, *Bull. Soc. Chim. France*, **1960**, 221.
36. E. D. Eastman, L. Brewer, L. A. Bromley, P. W. Gilles, N. L. Lofgren, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 2248 (1950).
37. E. D. Eastman, L. Brewer, L. A. Bromley, P. W. Gilles, N. L. Lofgren, Там же, **72**, 4019 (1950).
38. J. Flahaut, *Bull. Soc. Chim. France*, **1960**, 1282.
39. Г. В. Самсонов, Н. М. Попова, Л. И. Тихомирова, *Ж. прикл. химии*, **31**, 153 (1958).
40. С. В. Радзиковская, Г. В. Самсонов, Там же, **34**, 671 (1961).
41. F. H. Spedding, K. Gschneider, A. H. Daane, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 4499 (1958).
42. M. Atoji, K. Gschneider, A. H. Daane, R. E. Rundle, F. H. Spedding, Там же, **80**, 1804 (1958).
43. F. H. Spedding, K. Gschneider, A. H. Daane, *Trans. A. I. M. E.*, **215**, 192 (1959).
44. R. C. Vickery, R. Sedlacek, A. Ruben, *J. Chem. Soc.*, **1959**, 498, 503.
45. G. R. Machlan, C. T. Stubblefield, L. Eyring, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 2975 (1955).
46. C. T. Stubblefield, L. Eyring, Там же, **77**, 3004 (1955).
47. C. T. Stubblefield, *Dissertation Abstr.*, **15**, 1180 (1955).
48. H. A. Laitinen, *J. Am. Chem. Soc.*, **64**, 1133 (1942).
49. A. Timnick, G. Glockler, Там же, **70**, 1347 (1948).
50. О. Г. Поляченко, Автореферат канд. дисс., Лен. гос. унт, Ленинград, 1963.
51. О. Г. Поляченко, Г. И. Новиков, *Вестник ЛГУ*, **1963**, № 16, 134.
52. Г. И. Новиков, А. В. Суворов, *Зав. лаб.*, **25**, 750 (1959).
53. F. H. Spedding, C. F. Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 4195 (1952).
54. F. H. Spedding, J. P. Flynn, Там же, **76**, 1474 (1954).
55. M. D. Taylor, *Chem. Rev.*, **62**, 503 (1962).
56. G. W. Mellors, S. Senderoff, *J. Phys. Chem.*, **64**, 294 (1960).
57. H. R. Bronstein, A. S. Dworkin, M. A. Bredig, Там же, **64**, 1344 (1960).
58. H. R. Bronstein, A. S. Dworkin, M. A. Bredig, Там же, **66**, 44 (1962).
59. F. J. Keneshea, D. Cubbiciotti, *J. Chem. Eng. Data*, **6**, 507 (1961).
60. G. W. Mellors, S. Senderoff, *J. Phys. Chem.*, **63**, 1110 (1959).
61. Г. И. Новиков, О. Г. Поляченко, *Ж. неорг. химии*, **7**, 1209 (1962).
62. A. S. Dworkin, H. R. Bronstein, M. A. Bredig, *J. Phys. Chem.*, **66**, 1201 (1962).
63. M. Barber, J. W. Linnett, N. H. Taylor, *J. Chem. Soc.*, **1961**, 3323.
64. Г. И. Новиков, О. Г. Поляченко, *Ж. неорг. химии*, **6**, 1951 (1961).
65. О. Г. Поляченко, Г. И. Новиков, Там же, **8**, 2631 (1963).
66. О. Г. Поляченко, Г. И. Новиков, Там же, **8**, 2818 (1963).
67. О. Г. Поляченко, Г. И. Новиков, Там же, **8**, 1785 (1963).
68. О. Г. Поляченко, Г. И. Новиков, Там же, **8**, 1526 (1963).
69. Г. И. Новиков, Ф. Г. Гаврюченков, *Ж. неорг. химии*, **9**, 475 (1964).
70. Ю. К. Делимарский, Б. Ф. Марков, *Электрохимия расплавленных солей*, Металлургиздат, М., 1960.
71. Е. А. Укше, Н. Г. Букун, *Усп. химии*, **30**, 243 (1961).

72. S. Senderoff, G. W. Mellors, J. Electrochem. Soc., **105**, 224 (1958).
73. A. S. Dworkin, H. R. Bronstein, M. A. Bredig, Discuss. Faraday Soc., **1961**, 188.
74. S. A. Rice, Там же, **1961**, 181.
75. K. S. Pitzer, J. Am. Chem. Soc., **84**, 2025 (1962).
76. H. Bommer, E. Hohmann, Ztschr. anorg. Chem., **248**, 373 (1941).
77. Я. И. Ольшанский, ДАН, **61**, 701 (1950).
78. К. Б. Яцимирский, Ж. неорг. химии, **6**, 518 (1961).
79. Краткий справочник физико-химических величин, III изд., ГХИ, Л., 1959.
80. W. R. Savage, D. E. Hudson, F. H. Spedding, J. Chem. Phys., **30**, 221 (1959).
81. O. C. Trulson, D. E. Hudson, F. H. Spedding, Там же, **35**, 1018 (1961).
82. D. White, P. N. Walsh, H. W. Goldstein, D. F. Dever, J. Phys. Chem., **65**, 1404 (1961).
83. А. Н. Зайдель, В. К. Прокофьев, С. М. Райский, Таблицы спектральных линий, Гостехиздат, М., 1952.
84. Н. И. Ионов, М. А. Митцев, ЖЭТФ, **38**, 1350 (1960).
85. Н. И. Ионов, М. А. Митцев, ЖЭТФ, **40**, 741 (1961).
86. L. Druding, I. Corbett, Inorg. Chem., **2**, 869 (1963).

Ленинградский гос.
университет им. А. А. Жданова
Химический факультет
