

541.1

Г37

122748

ХИМИЧЕСКАЯ
ТЕРМОДИНАМИКА
В ЦВЕТНОЙ
МЕТАЛЛУРГИИ

VII

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА В ЦВЕТНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

ТОМ VII

**Термодинамика скандия, иттрия,
редкоземельных элементов
и их важнейших соединений**

СПРАВОЧНИК



**МОСКВА
«МЕТАЛЛУРГИЯ»**

1975

Я. И. ГЕРАСИМОВ, А. Н. КРЕСТОВНИКОВ, Ф. А. КУЗНЕЦОВ,
В. И. ЛАВРЕНТЬЕВ, А. Л. ЛОМОВ

УДК 669.536.7

Химическая термодинамика в цветной металлургии. Т. VII. Герасимов Я. И.,
Крестовников А. Н., Кузнецов Ф. А., Лаврентьев В. И.,
Ломов А. Л. М., «Металлургия», 1975. 296 с.

В справочнике включены материалы по термодинамическим свойствам скандия, иттрия, редкоземельных элементов и их важнейших соединений.

Предназначен для инженеров, научных работников предприятий и научно-исследовательских и учебных институтов. Может быть полезен для студентов старших курсов вузов. Табл. 321. Список лит.: 726 назв.

122748



© Издательство «Металлургия», 1975

X 31002—119 28—75
040 (01)—75

ОГЛАВЛЕНИЕ

От авторов	4
Принятые обозначения важнейших величин	5

Глава I

Редкоземельные металлы, скандий и иттрий

§ 1. Кристаллическая структура, плотность, температура плавления, полиморфизм редкоземельных металлов	7
§ 2. Давление насыщенного пара, температура кипения и теплоты возгонки и испарения	12
§ 3. Теплоемкость	24
§ 4. Энтальпия, энтропия и приведенные потенциалы	48

Глава II

Галогениды редкоземельных элементов, скандия и иттрия

§ 5. Фториды редкоземельных элементов, скандия и иттрия	102
§ 6. Хлориды редкоземельных элементов, скандия и иттрия	123
§ 7. Бромиды редкоземельных элементов, скандия и иттрия	137
§ 8. Иодиды редкоземельных элементов, скандия и иттрия	146

Глава III

Окислы редкоземельных элементов, скандия и иттрия

§ 9. Кристаллическая структура и полиморфизм	155
§ 10. Испарение	162
§ 11. Теплоемкость	175
§ 12. Энтальпия	199
§ 13. Энтропия	201
§ 14. Энтальпия образования	211

Глава IV

Сульфиды редкоземельных элементов

§ 15. Кристаллическая структура, аллотропия, плотность, температура плавления	227
§ 16. Давление насыщенного пара, энтальпия и энтропия возгонки	236
§ 17. Теплоемкость, энтальпия, энтропия и приведенный потенциал	238
§ 18. Термодинамические функции образования	247

Глава V

Нитриды редкоземельных элементов, скандия и иттрия

Глава VI

Карбиды редкоземельных элементов, скандия и иттрия

§ 19. Кристаллическая структура, плотность, температура плавления	257
§ 20. Давление насыщенного пара, энтальпия возгонки	257
§ 21. Энтальпия, энтропия, приведенный потенциал	266
§ 22. Термодинамические функции образования и реакций с участием карбидов	270
Список литературы	277

ОТ АВТОРОВ

Седьмой том „Химической термодинамики в цветной металлургии“ выходит в свет после кончины Александра Николаевича Крестовникова.

Александр Николаевич Крестовников был инициатором и одним из основных создателей этого справочника и предшествовавших ему изданий. Видный физико-химик, крупный специалист в области теории металлургических процессов А. Н. Крестовников приложил много усилий в деле создания этих книг, которые способствовали широкому распространению среди химиков и металлургов термодинамических знаний.

В седьмом томе представлены справочные данные по термодинамическим свойствам редкоземельных элементов, скандия и иттрия и их важнейших соединений, а именно: галогенидов, окислов, сульфидов, нитридов, карбидов.

Между авторами седьмого тома работа распределилась следующим образом. Ф. А. Кузнецов работал над материалами по свойствам чистых металлов и окислов, опубликованными до 1967 г. В. И. Лаврентьев и А. Л. Ломов дополнили этот материал, включив новые работы, кончая 1971 г., и составили окончательный вариант текста.

В этом томе так же, как в пятом и шестом томах справочника, использованы обозначения и терминология, рекомендованные Международным союзом теоретической и прикладной химии.

Авторы будут благодарны всем лицам, которые сообщат о недостатках книги и своих замечаниях по содержанию и оформлению материала. Замечания будут учтены при дальнейшей работе.

Принятые обозначения важнейших величин

- C_v, C_p — истинная молярная теплоемкость при постоянном объеме и давлении;
 $\bar{C}_v, \bar{C}_p$ — средняя молярная теплоемкость при тех же условиях;
 c_v, c_p — истинная удельная теплоемкость при постоянном объеме и давлении;
 $\bar{c}_v, \bar{c}_p$ — средняя удельная теплоемкость при тех же условиях;
 d — плотность вещества;
 D_0 — энергия диссоциации молекулы на атомы ($1 \text{ эв}/N_H = 23\,063 \pm 1 \text{ кал/моль}$);
 G — изобарный (изобаро-изотермический) потенциал (термодинамический потенциал, энергия Гиббса);
 ΔG_T° — изменение изобарного потенциала для химической реакции в стандартных условиях при температуре, $T^\circ \text{K}$;
 ΔG_f° — изобарный потенциал образования вещества из элементов в стандартных состояниях;
 H — энтальпия;
 ΔH_T° — тепловой эффект (теплота, энтальпия) химической реакции (фазового перехода) при постоянном давлении и температуре, $T^\circ \text{K}$;
 ΔH_f° — теплота образования (энтальпия образования) вещества из элементов при стандартных условиях;
 $H_T^\circ - H_0^\circ$ — изменение энтальпии вещества в стандартном состоянии при нагревании от 0 до T , $^\circ \text{K}$;
 $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ — то же, при нагревании от 298,15° K (25° C) до T ;
 ΔH_{tr} — теплота превращения;
 ΔH_m — теплота плавления;
 ΔH_s — теплота сублимации;
 ΔH_v — теплота испарения;
 K_p — константа равновесия реакции при постоянном давлении, выраженная через парциальные давления компонентов;
 M — молекулярная масса;
 P — давление системы (мм рт. ст., или ат *);
 R — универсальная газовая постоянная [$1,98717 \text{ кал}/(\text{град} \cdot \text{моль})$];
 S — энтропия;
 S_T° — энтропия вещества в стандартном состоянии при $T, ^\circ \text{K}$;
 $S_T^\circ - S_{298}^\circ$ — изменение (прирост) энтропии вещества в стандартном состоянии при нагревании его от 298,15° K (25° C) до T ;

* Здесь — нормальная или физическая атмосфера.

ΔS_{298}° — изменение энтропии для химической реакции при стандартных условиях ($P = 1$ ат и $298,15^{\circ}\text{K}$);

ΔS_T° — то же, при температуре T , $^{\circ}\text{K}$;

ΔS_f° — изменение энтропии для реакции образования (энтропия образования) химического соединения из элементов в стандартных состояниях;

ΔS_m — энтропия плавления;

ΔS_s — энтропия сублимации;

ΔS_v — энтропия испарения;

t — температура, $^{\circ}\text{C}$;

T — температура, $^{\circ}\text{K}$;

T_m — температура плавления;

T_b — температура кипения;

$T_{кр}$ — критическая температура;

V — объем;

x — мольная доля;

z — координационное число;

α — коэффициент термического расширения;

θ — характеристическая дебаевская температура, $^{\circ}\text{K}$;

σ — поверхностное натяжение;

Φ_T' и Φ_T'' — приведенный термодинамический (изобарный) потенциал;

$$\Phi_T' = -(G_T^{\circ} - H_0^{\circ})/T; \quad \Phi_T'' = -(G_T^{\circ} - H_{298}^{\circ})/T.$$

Глава I

РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ МЕТАЛЛЫ, СКАНДИЙ И ИТТРИЙ

В табл. 1 приведены атомные номера и массы редкоземельных и некоторых других элементов.

Таблица 1

ОТНОСИТЕЛЬНЫЕ АТОМНЫЕ МАССЫ
РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ И НЕКОТОРЫХ ДРУГИХ ЭЛЕМЕНТОВ [1]

Название	Сим-вол	Атомный номер	Атомная масса	Название	Сим-вол	Атомный номер	Атомная масса
Скандий	Sc	21	44,956	Тулий	Tm	69	168,934
Иттрий	Y	39	88,905	Иттербий	Yb	70	173,04
Лантан	La	57	138,91	Лютеций	Lu	71	174,97
Церий	Ce	58	140,12	Фтор	F	9	18,9984
Празеодим	Pr	59	140,907	Хлор	Cl	17	35,453
Неодим	Nd	60	144,24	Бром	Br	35	79,904
Прометий	Pm	61	147 *	Иод	I	53	126,9044
Самарий	Sm	62	150,35	Кислород	O	8	15,9994
Европий	Eu	63	151,96	Сера	S	16	32,064
Гадолиний	Gd	64	157,25	Азот	N	7	14,0067
Тербий	Tb	65	158,924	Углерод	C	6	12,01115
Диспрозий	Dy	66	162,50	Бор	B	5	10,811
Гольмий	Ho	67	164,930	Водород	H	1	1,00797
Эрбий	Er	68	167,26				

* Массовое число наиболее устойчивого изотопа. Таблица основана на «углеродной» шкале атомных масс.

§ 1. КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА, ПЛОТНОСТЬ, ТЕМПЕРАТУРА ПЛАВЛЕНИЯ, ПОЛИМОРФИЗМ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

Имеющиеся в литературе сведения по полиморфным превращениям р. з. м. приведены в табл. 2.

Полиморфизму редкоземельных металлов посвящена работа Самсонова [11], который систематизировал данные по полиморфным превращениям р. з. э. и объяснил их природу с учетом особенностей электронного строения атомов этих элементов.

Шимура [12] изучал электропроводность церия и соотношение кубической гранецентрированной и гексагональной плотноупакованной фаз при циклических изменениях температуры от 300 до 90° К. Обнаружено, что относительные количества фаз зависят от числа циклов. После третьего и последующих циклов количество кубической гранецентрированной фазы не меняется и при 300° К составляет приблизительно 76%, а при 90° К 63%. Сделан вывод, что обнаруженные особенности свидетельствуют о мартенситном типе превращения церия.

Таблица 2

ПОЛИМОРФНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

Элемент	Тип полиморфного превращения	Температура превращения, °С	Литературный источник	Теплота превращения, ккал/г-атом	Литературный источник
La	$\alpha \rightarrow \beta$	310±5	[2]	0,095	—
	$\beta \rightarrow \alpha$	220±20	[2]	—	—
	α (гекс) $\rightarrow \beta$ (куб. гранецентр.)	320	[3]	—	—
	$\beta \rightarrow \gamma$ (куб. объемно-центр.)	880	[3]	—	—
	$\beta \rightarrow \gamma$	864	[4]	0,76	—
	$\alpha \rightarrow \beta$	—130±5	[5]	0,88±0,04	[6]
Ce	$\gamma \leftarrow \alpha$	—150±5	[7]	—	—
	$\beta \rightarrow \gamma$	90±5	[7]	0,065	—
	$\gamma \rightarrow \beta$	—10±5	[7]	—	—
	$\gamma \rightarrow \delta$	730	[4]	0,700±0,008	[8]
Pr	$\alpha \rightarrow \beta$	792	[4]	0,760	*
Nd	$\alpha \rightarrow \beta$	862	[4]	0,713±0,015	[8]
Sm	$\alpha \rightarrow \beta$	917	[9]	0,744±0,036	[8]
Gd	$\alpha \rightarrow \beta$	1264	—**	1,03	—
Tb	$\alpha \rightarrow \beta$	1326	[5]	1,06	—
Yb	$\alpha \rightarrow \beta$	794	[9]	0,72	—
Y	$\alpha \rightarrow \beta$	1480	[10]	—	—

* Spedding F. H., Daane A. H., Jennings L. D. AEC, Rept. ISC — 1049, 1958. ** Spedding F. H., Daane A. H., AEC, Rept. ISC — 484, 1954.

Мессбауэровский эффект в металлическом европии вблизи температуры магнитного перехода был изучен в работе [13]. По данным авторов, предполагаемый фазовый переход первого рода при 88,5° К сопровождается магнитным упорядочением.

Кристаллическая структура. В табл. 3, заимствованной из обзора Гшнейднера [14], содержатся наиболее достоверные сведения о кристаллической структуре редкоземельных металлов.

Таблица 3

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

Элемент	Тип решетки	Параметры решетки, Å		Температура, °С	Средний металлический радиус, Å
		a	c		
α -La	Гекс. La	3,77±0,02	12,159±0,028	Комн.	1,877
β -La	Г. ц. к. Cu	5,304±0,023	—	»	1,875
γ -La	О. ц. к. W	4,26	—	>864	1,90
α -Ce	Г. ц. к. Cu	4,85	—	—196	1,71
β -Ce	Гекс. La	3,68	11,92	0	1,82
γ -Ce	Г. ц. к. Cu	5,1612±0,025	—	Комн.	1,825
δ -Ce	О. ц. к.	4,11	—	>730	1,83
α -Pr	Гекс. La	3,6725±0,037	11,8354±0,012	Комн.	1,828
β -Pr	О. ц. к. W	4,13	—	800	1,84
α -Nd	Гекс. La	3,6579±0,023	11,7992±0,025	Комн.	1,821
β -Nd	О. ц. к. W	4,13	—	>862	1,84
α -Sm	Ромб. Sm	8,996	$\alpha = 23^\circ 13'$	Комн.	1,802
Eu	О. ц. к. W	4,5820±0,024	—	»	2,042
α -Gd	Гекс. плотноупак. Mg	3,636±0,029	5,7826±0,026	»	1,802
α -Tb	То же	3,601±0,023	5,6936±0,022	»	1,782
Dy	»	3,5903±0,021	5,6475±0,022	»	1,773
Ho	»	3,5773±0,021	5,6158±0,022	»	1,766
Er	»	3,5588±0,023	5,5874±0,022	»	1,757
Tm	»	3,5375±0,021	5,5546±0,024	»	1,746
α -Yb	Г. ц. к. Cu	5,4862±0,024	—	Комн.	1,940
β -Yb	О. ц. к. W	4,45	—	»	1,98
Lu	Гекс. плотноупак. Mg	3,5031±0,024	5,5509±0,024	>798	1,734
α -Sc	То же	3,309±0,021	5,2733±0,0216	Комн.	1,641
β -Sc	Г. ц. к. Cu	4,541±0,025	—	»	1,605
α -Y	Гекс. плотноупак. Mg	3,6474±0,027	5,7306±0,028	»	1,801

Плотность. Плотность р. з. э. скандия и иттрия определяли Мутман, Вейс [15], Онстотт [16], Тромб [17], Спеддинг, Даан [18], Смит и Джевре [19]. Плотность р. з. э., рекомендуемую в работе [18], рассчитывали по рентгенографическим данным (табл. 4).

Таблица 4

ПЛОТНОСТЬ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

Элемент	Плотность, г/см ³	Автор	Год	Литературный источник
1	2	3	4	5
La	6,1598	Кремерс, Стевенс	1923	[20]
(α-форма)	6,194	Тромб	1945	[17]
	6,162	Спеддинг, Даан	1957	[18]
Ce	6,920	Хирш	1911	[21]
	6,799	Тромб	1945	[17]
	6,768	Спеддинг, Даан	1957	[18]
Pr	6,77—6,81	Тромб	1945	[17]
	6,769	Спеддинг, Даан	1957	[18]
Nd	6,991	Тромб	1945	[17]
	7,007	Спеддинг, Даан	1957	[18]
Sm	7,501	Онстотт	1953	[16]
	7,536	Спеддинг, Даан	1957	[18]
Eu	5,24	Тромб	1945	[17]
	5,166	Спеддинг, Даан	1957	[18]
Gd	7,868	Спеддинг, Даан	1957	[18]
Tb	8,33	Тромб	1945	[17]
	8,253	Спеддинг, Даан	1957	[18]
Dy	8,56	Тромб	1945	[17]
	8,565	Спеддинг, Даан	1957	[18]
Ho	8,799	Спеддинг, Даан	1957	[18]
Er	9,16	Тромб	1945	[17]
	9,058	Спеддинг, Даан	1957	[18]
Tm	9,34	Тромб	1945	[17]
	9,318	Спеддинг, Даан	1957	[18]
Yb	7,01	Тромб	1945	[17]
	6,959	Спеддинг, Даан	1957	[18]
Lu	9,74	Тромб	1945	[17]
	9,849	Спеддинг, Даан	1957	[18]
Sc	2,995	Спеддинг, Даан	1957	[18]
Y	4,34	Тромб	1945	[17]
	4,472	Спеддинг, Даан	1957	[18]
α-Y, 99,4%-ный	4,478 *	Спеддинг, Даан	1960	[22]
α-Y, 99,0%-ный	4,477 **	Смит, Джевре	1960	[19]
α-Y, 99,0%-ный	4,472 *	Савицкий с сотр.	1962	[5]
	4,50 **			

Продолжение табл. 4

1	2	3	4	5
α -Y	4,472 *	Гшнейднер	1965	[14]
	4,55 **			
β -Y	4,25 *			
* Рентгеновская. ** Пикнометрическая.				

Фактическую плотность р. з. э., скандия и иттрия определяли методом гидростатического взвешивания (табл. 5) [5].

Таблица 5

ПЛОТНОСТЬ Р. З. Э., СКАНДИЯ И ИТРИЯ, ОПРЕДЕЛЕННАЯ МЕТОДОМ ГИДРОСТАТИЧЕСКОГО ВЗВЕШИВАНИЯ [5]

Элемент	d_t , г/см ³	Элемент	d_t , г/см ³	Элемент	d_t , г/см ³	Элемент	d_t , г/см ³
La	6,18	Sm	7,50	Dy	8,35	Yb	7,02
Ce	6,79	Eu	5,30	Ho	8,65	Lu	9,79
Pr	6,71	Gd	7,80	Er	9,01	Sc	3,00
Nd	6,96	Tb	8,19	Tm	9,20	Y	4,50

Согласно Спеддингу с сотрудниками [23], плотность иттрия изменяется в зависимости от температуры по эмпирическому уравнению

$$d_t = 4,478 - 16,8 \cdot 10^{-5} t + 8,1 \cdot 10^{-8} t^2 - 7,9 \cdot 10^{-11} t^3.$$

Коэффициент термического расширения. Коэффициент термического расширения р. з. э. измеряли Барсон с сотрудниками [2] dilatометрическим методом (табл. 6), Спеддинг и Даан [22] в широком интервале температур dilatометрическим и рентгеновским методом, Спеддинг и др. [23] при температуре выше комнатной рентгеновским методом (иттрий).

Ниже приведен коэффициент термического расширения неодима по данным Тромба и Фокса [24—26]:

Интервал температур, °C	(-195)—0	0—200	200—400
$\alpha \cdot 10^6$, град ⁻¹	6,6	7,4	7,8

Мейерхофф и Смит [27] исследовали анизотропию коэффициента термического расширения монокристалла иттрия при низких температурах, а также по различным кристаллографическим осям дилатометрическим методом (табл. 7).

Значение объемного коэффициента расширения иттрия в работе [27] отличаются от данных Берна (см. работу [28]), который измерил линейный коэффициент термического расширения поликристаллического иттрия при температурах ниже комнатной с точностью менее 1%. Измерения зависимости величины α_l от температуры для моно- и поликристаллического иттрия были проведены с точностью 5—6% Савицким и Тереховой [28] (табл. 8).

Величины α_l поликристаллического иттрия несколько ниже значений, приведенных в работе [23]. Обзор данных по тепловому расширению р. з. э. опубликован в работах [5, 14]. Методика определения α р. з. э. описана Гшнейднером [14].

В табл. 9 приведены коэффициенты термического расширения р. з. э. по данным работ [2, 24—26, 29—31].

С ж и м а е м о с т ь. Адиабатическая и изотермическая сжимаемость р. з. э. приведены в табл. 10 [32, 33].

Т е м п е р а т у р а п л а в л е н и я. Плавление р. з. м., скандия и иттрия изучали многие авторы [3, 10, 15, 20, 22, 34, 36, 37, 39]. Старые работы [15, 20, 34, 36] по определению температуры плавления легких р. з. м. дают, как правило, сильно заниженные результаты, что, по-видимому, можно объяснить недостаточной чистотой имевшихся у исследователей препаратов. Спеддинг и Даан [22, 37, 40] измеряли температуру плавления иттрия и р. з. м. методом Пирани, Терехова и Савицкий [28] — методом дифференциального термического анализа.

Точка плавления, предлагаемая Гшнейднером [38], основана на ранних измерениях Спеддинга и Даана [22, 37, 40], выполненных с большой погрешностью.

Температура плавления р. з. м., скандия и иттрия приведены в табл. 11.

§ 2. ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА, ТЕМПЕРАТУРА КИПЕНИЯ И ТЕПЛОТЫ ВОЗГОНКИ И ИСПАРЕНИЯ

Давление насыщенного пара р. з. м., скандия и иттрия измеряли Херрик [49], Хаберманн, Даан [50], Павлов, Круглих, Ковтун [51, 52] и другие [46, 53, 54, 55]. Херрик [49] определял давление пара самария торзионно-эффузионным методом и предложил уравнение

$$-R \ln P (\text{ат}) = 48176/T - 25,191 (928 \div 1160^\circ \text{K}).$$

Таблица 6
КОЭФФИЦИЕНТ ТЕРМИЧЕСКОГО РАСШИРЕНИЯ $\alpha \cdot 10^6$, град⁻¹

Элемент	Чистота, %	Температура, °C									
		0	100	200	300	400	500	600	700	800	900
La	99,97	4,2	5,7	6,3	7,3	8,2	9,0	10,9	12,3	—	—
Ce	99,76	9,3	7,5	6,0	6,1	6,5	7,0	8,0	9,4	—	—
Pr	99,85	4,0	4,5	5,2	5,7	6,2	7,0	8,0	9,0	—	—
Nd	99,71	6,1	6,7	7,3	7,7	8,0	8,7	9,5	11,3	13,0	—
Gd	99,63	—	5,0	7,4	8,0	8,5	9,0	10,0	11,0	13,2	17,5
Tb	99,86	4,0	8,0	9,0	9,7	10,0	10,5	11,0	—	—	—
Dy	99,44	9,3	9,5	10,0	10,5	11,2	11,7	12,5	13,2	14,5	15,0
Er	99,84	9,3	9,7	10,0	10,5	10,8	11,5	12,5	14,0	16,5	18,0
Yb	99,22	25,0	25,7	26,5	28,4	31,0	32,5	34,0	36,0	—	—

Таблица 7
ЗАВИСИМОСТЬ КОЭФФИЦИЕНТА ТЕРМИЧЕСКОГО РАСШИРЕНИЯ ИТРИЯ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

Температура, °K	Линейный коэффициент $\alpha_l \cdot 10^6$, град ⁻¹		Объемный коэффициент $\alpha_v \cdot 10^6$, град ⁻¹	Температура, °K	Линейный коэффициент $\alpha_l \cdot 10^6$, град ⁻¹		Объемный коэффициент $\alpha_v \cdot 10^6$, град ⁻¹
	перпендикулярно оси с	параллельно оси с			перпендикулярно оси с	параллельно оси с	
273,2—270	4,5	19,2	28,3	140—135	3,8	16,3	23,9
255—250	4,5	19,1	28,0	120—115	3,4	15,2	22,0
240—235	4,4	19,0	27,8	100—95	2,9	13,6	19,4
230—225	4,4	18,9	27,6	80—75	2,1	11,3	15,4
220—215	4,3	18,7	27,3	60—55	1,2	8,2	10,6
200—195	4,3	18,4	26,9	40—35	0,5	4,2	5,2
180—175	4,1	17,9	26,1	20—15	0,1	0,5	0,7
160—155	4,0	17,2	25,2	5—0	—	0,1	0,1

Таблица 8
КОЭФФИЦИЕНТЫ ТЕПЛОВОГО РАСШИРЕНИЯ ИТРИЯ α_l

Монокристаллический иттрий				Поликристаллический иттрий	
вдоль оси а		вдоль оси с			
t, °C	$\alpha \cdot 10^6$, град ⁻¹	t, °C	$\alpha \cdot 10^6$, град ⁻¹	t, °C	$\alpha \cdot 10^6$, град ⁻¹
1	2	3	4	5	6
80	8,66	100	29,00	120	6,00
155	6,92	170	22,00	190	6,50
205	6,15	230	18,40	250	7,00
270	4,45	315	17,40	280	7,05

Продолжение табл. 8

1	2	3	4	5	6
390	6,10	380	17,00	335	7,15
450	7,56	455	16,90	420	7,35
515	9,60	545	15,80	470	7,40
565	7,92	600	15,05	520	7,50
615	8,30	660	14,45	600—685	7,60

Таблица 9
КОЭФФИЦИЕНТ ТЕПЛООВОГО РАСШИРЕНИЯ Р.З.Э.

Элемент	Интервал температур, °С	$\alpha \cdot 10^6$, град ⁻¹		Элемент	Интервал температур, °С	$\alpha \cdot 10^6$, град ⁻¹	
		среднее значение	при 25°С			среднее значение	при 25°С
α -La	(-173)—310	5,2	4,9±0,1	Gd	25—950	9,7	6,4±0,3
β -La	325—775	9,6	—	Tb	25—950	11,8	7,0±0,3
α -Ce	25—725	7,1 *	8,5	Dy	(-96)—1000	11,8	8,6±0,9
α -Pr	(-173)—800	6,5 *	4,8±0,6	Er	(-178)—950	12,0	9,2±0,3
Nd	(-173)—850	8,6	6,7±0,3	Yb	25—700	29,9	25,0
Eu	(-200)—780	26±4	—				

* При отсутствии полиморфных превращений [29].

СЖИМАЕМОСТЬ Р.З.Э.

Элемент	Сжимаемость $\times 10^6$, см ² /кг		Элемент	Сжимаемость $\times 10^6$, см ² /кг	
	адиабатическая [32]	изотермическая [33]		адиабатическая [32]	изотермическая [33]
Y	2,09	—	Tb	2,45	—
La	3,24	3,9	Dy	2,39	2,6
Ce	4,95	4,7	Ho	2,14	2,5
Pr	3,28	3,7	Er	2,11	2,6
Nd	3,02	3,0	Tm	—	7,5
Sm	2,56	3,5	Yb	7,12	2,3
Gd	2,52	2,5	Lu	—	—

Ямамото с сотрудниками [56] измерял давление пара самария и гадолиния. Уэйкфилд и др. [46] измерили давление твердого α -Ho и жидкого гольмия в диапазоне от 10^{-8} до 10 мм рт. ст. методами Ленгмюра и Кнудсена. Экспериментальные данные других авторов приведены в табл. 12.

Таблица 11
ТЕМПЕРАТУРА И ТЕПЛОТА ПЛАВЛЕНИЯ Р.З.Э., СКАНДИЙ И ИТРИЙ

Элемент	$t_{пл}$, °С	Автор	Год	Литературный источник	$\Delta H_{пл}$, ккал/г-атом	Литературный источник
La	920±5	Спеддинг, Даан	1954	[40]	2,7	[40]
Ce	930	Амоненко, Павлов	1968	[3]	1,6	—
	720	Ханаман	1915	[34]	—	—
	645	Мотт	1918	[35]	—	—
	804±5	Спеддинг, Даан	1954	[40]	1,238±0,004	[8]
Pr	940	Мутман, Вейсс	1904	[15]	—	—
	940	Гюртлер, Пирани	1919	[36]	—	[41]
	935±5	Спеддинг, Даан	1954	[40]	2,4	[41]
	—	—	—	—	1,65	—
Nd	1024±5	Спеддинг, Даан	1954	[40]	—	[8]
	1021±2 *	Джонстон и др.	1956	[42]	1,705±0,019	—
Pm	1027	Сталл, Синке	1947	[43]	—	—
Sm	1052±5	Спеддинг, Даан	1954	[40]	2,65	[152]
	1060±5	Савицкий с сотр.	1962	[5]	2,061±0,015	[8]
Eu	827	Сталл, Синке	1947	[43]	—	—
	900	Спеддинг, Даан	1954	[40]	2,0	—
	826±10	Савицкий с сотр.	1962	[5]	—	—

Продолжение табл. 11

1	2	3	4	5	6	7
Gd	1327 1350±20 1312±5	Сталл, Синке Следдинг, Даан Савицкий с сотр.	1947 1954 1962	[43] [40] [5]	— 2,1 3,7	— *2 [44]
Tb	1427 1400—1500 1377±5 1364±5	Сталл, Синке Следдинг, Даан Уайт и др. Савицкий с сотр.	1947 1954 1961 1962	[43] [40] [45] [5]	— 2,2 0,3 —	— *2 [45]
Dy	1475—1500 1407±7	Следдинг, Даан Савицкий с сотр.	1954 1962	[40] [5]	3,8 —	*2 —
Ho	1500—1525 1461±5	Следдинг, Даан Савицкий с сотр.	1954 1962	[40] [5]	4,1 4,6±0,7	*2 [46]
Er	1527 1400—1500 1497±5	Сталл, Синке Следдинг, Даан Савицкий с сотр.	1947 1954 1962	[43] [40] [5]	— 4,1 —	— *2 —
Tm	1500—1550 1545±5	Следдинг, Даан Савицкий с сотр.	1954 1962	[40] [5]	4,3 —	*2 —
Yb	774 824±5	Сталл, Синке Следдинг, Даан	1947 1954	[43] [40]	— 4,5	— *2

Продолжение табл. 11

1	2	3	4	5	6	7
Lu	1727 1650—1750 1652±5	Сталл, Синке Следдинг, Даан Савицкий с сотр.	1947 1954 1962	[43] [40] [5]	— 4,5 —	— *2 —
Sc	1490 1550—1600 1530±5	Сталл, Синке Следдинг, Даан Савицкий с сотр.	1947 1954 1962	[43] [40] [5]	3,85 4,2 —	[43] *2 —
Y	1250 1490 1500 1445±5 *3 1515 1552 1510±4 1509±5 1525±7 *4 1525	Мотт Гюртлер, Пирани Сталл, Синке Карлсон и др. Иш, Карлсон Гшнейднер Следдинг, Даан Савицкий с сотр. Терехова, Савицкий Биндри	1918 1919 1947 1950 1960 1960 1961 1962 1967 1968	[47] [36] [43] [39] [48] [38] [37] [5] [28] [10]	— — 4,1 — — 4,2 — — — —	— — [43] — — [38] — — — —

*1 Наиболее достоверная величина. *2 Оценено Гшнейднером [14]. *3 Чистота 99,9%. *4 Для дистиллированного иттрия.

Таблица 12

КОЭФФИЦИЕНТЫ ДЛЯ РАСЧЕТА ДАВЛЕНИЯ НАСЫЩЕННОГО ПАРА (мм рт. ст.) ПО УРАВНЕНИЮ:

$$\lg p \text{ (мм рт. ст.)} = \frac{A}{T} + B, \text{ А ТАКЖЕ ТЕМПЕРАТУРА КИПЕНИЯ Р.З.М., СКАНДИЙ И ИТРИЙ}$$

Элемент	Метод	A	B	Температурный интервал, °C	Температура кипения, °C	Литературный источник
1	2	3	4	5	6	7
La	Эффузионный » Кнудсена Эффузионный	17 758±308 20 511±203 21 940±150 22 019±157	6,846±0,166 8,364 8,96±0,09 8,836±0,078	1370—1740 1370—1740 1593—1894 1601—1909	— 3470 — 3454	[40, 57] * ₆ [58] [50]
Ce	Эффузионный	2 340	11,58	1187—1447	—	[59]
Ce (ж)	— *1	19 020	8,81	1295—1570	2930±5	[53]
		20 304±81	8,466	1338—1765	3470	* ₆
	Эффузионный	22 991±165	9,40±0,08	1588—2019	3257	[50]
	Масс-эффузионный и масс-спектрометрический	21 070±55 *2	5,500±0,029	1252—1952	—	[55]
Pr	Кнудсена	17 188±243	8,098±0,156	1220—1430	3017±90	[18] *6
	Эффузионный	18 083±73	8,071±0,038	1371—1847	3212±30	[50, 60]
Nd	Кнудсена	15 450	7,32	1067—1337	3210	[40, 42]
	Эффузионный	16 320±59	8,103±0,034	1255—1650	3127±50	[50]
Pm	—	—	—	—	3200	[14]
Sm	Точек кипения Торзионно-эффузионный	8 300 10 520	7,30 8,38	1100—1350 655—887	1624 1804	[61] [49]
	Эффузионный	10 784±30	8,78±0,03	612—949	1752±15 1670	[50] [14]

Продолжение табл. 12

1	2	3	4	5	6	7
Sm	Эффузионный	8 703	7,4	484—721	—	[51, 62]
Eu	»	8 982±16	—	—	1427 1489 1597	[43] [63] [50]
Gd	Эффузионный	19 600±90	8,53±0,05	1347—1824	2727	[40]
	Измерения скорости испарения	23 705	12,03	1120—1307	3227±30	[50]
	Эффузионный	19 931±183	8,419±0,1012	1301—1784	3327	[52] [64]
Tb	Эффузионный	19 150±140	8,66±0,08	1352—1770	3041±30 2480	[50] [14]
Dy	Эффузионный	14 920 15 090±52 15 825	8,62 8,84 9,79	— 984—1417 852—1073	2330 2335±20	[40] *7 [50] [52]
Ho	»	—	—	—	2572	[50]
α-Ho (тв)	Кнудсена и Ленгмюра	15 137	8,426	—	—	[46] *4
Ho (ж)	—	14 122	7,819	—	2720	[46]
Er	Кнудсена	14 146±469	6,625±0,315	1100—1300	2377	[5, 65]
	Эффузионный	17 324±60 13 210	9,223 6,9	915—1180	2510±20	[50] [51, 62]
Tm	—	12 552±45	9,1359±0,0457	—	1727 1732	[66, 67] [50]
Yb	Эффузионный	—	—	—	—	[68]
	Эффузионный	12 666,7 7 696±33	8,953 8,296±0,043	354—658	1193±5 1320	[50] [14]
	»	7 745	8,5	390—494	—	[51, 62]
	Точки кипения	7 350 *3	7,84	1185—1760	1209	[54]

1	2	3	4	5	6	7
Лц.	Эффузионный	21 719±173	9,244±0,095	1378—1659	3000 3315±50	[5] [50]
Sc	Кнудсена, масс-спек- трометрический Эффузионный	17 200 17 020±90	8,31 8,32±0,07	1077—1507	2900 2827	*8 [58]
Sc ⁴⁵ , Sc ⁴⁶	Кнудсена Эффузионный	17 180 17 576 19 140±88	8,298 8,66 9,459±0,052	1067—1475 1028—1371 1248—1540	3000 — 2832	[5, 69], [70] [50]
Y	Кнудсена » » Эффузионный (взвешивания в вакууме)	17 500 18 515 19 950±90 18 500 20 683±112	8,91 8,08 8,47±0,07 7,58 8,837±0,56	— 1132—1460 1501—1830 1160—1480 1507—1912	2630 2930 — 3307 — 3337	[38] [22] [71] [58] [72] [50]

*1 Чистота 99,7%. *2 [P], ат. *3 Чистота 99,9%. *4 Измерения проводили:

методом Кнудсена:

площадь эффузионного отверстия,
см²

методом Ленгмюра:

площадь испарения, см²

*5 Данные А. Н. Спеддинг F. H. Abstracts of papers, given at Fall Meeting of Amer. Chem. Soc., Chicago, Paper № 58, Sept. 1958. *6 Данные А. Н. АЕС Rept. ISC—3209, 1950. *7 Savage W. R., Hudson D. E., Spedding F. H. AEC. Rept. ISC—854, 1957.

Тромб с соавторами [73] выбрали из многочисленных литературных данных сведения по давлению пара элементов I, II и III групп Периодической системы Менделеева. Для каждого элемента они приводят графики в координатах $P—T$ и $\lg P—1/T$, интерполяционные уравнения, а также погрешности величины P .

Гшнейднер систематизировал данные по давлению пара большинства р. з. м. и иттрия в работе [14].

Температуры кипения р. з. м., скандия и иттрия приведены также в табл. 12.

Теплоты возгонки и испарения. Значения теплоты возгонки редкоземельных металлов, скандия и иттрия, по данным различных авторов, приведены в табл. 13 и 14.

Таблица 13

ТЕПЛОТЫ ВОЗГОНКИ И ИСПАРЕНИЯ Р. З. М.,
СКАНДИЙ И ИТРИЙ

Элемент	$\Delta H_{\text{св}}^{\text{св}}$ ккал/г-атом	$\Delta H_{\text{исп}}$ ккал/г-атом	Температура для $\Delta H_{\text{исп}}$, °C	Литературный источник
1	2	3	4	5
La	99,6 99,5 *1 102,96	95,5 *2 81,1±1,4 93,8±0,9 — 96±5 99±7 100±4 101,3±1,0 101,1±1,6 98,7±1,2 104,1 100,76±0,72 104,6±0,7 102,96±0,07	1327—1627 1555 1367—1744 — 1472 25 25 1382—1767 1407—1777 1743 25 25 1755 25 25	*7 [57, 40] *8 [50] [128] [128] [128] [58] [58] [58] [58] [50] [50] [50]
Ce	— — 97,6 *1 111,6	75,0 107,7±2,0 92,9±0,4 105,21 111,6 87,0	2927 1317 1338—1765 1803 25 1295—1570	[43] [59] *8 [50] [50] [53] [129]
Pr	114 99,35±0,5 0° K 84,7 *1 89,09	— 96,42±0,25 96,126±0,05 79,5±1,1 79,3±2 71,8±0,6 82,75±0,39 79 78,6±1,1 78±1,1 84,4±1,9	— 1725 — 1150—1420 1045 1232—1524 1609 1287 1285 1285 1451—1601	[55] *7 [42] [45] [50] [57, 40] *7 [60] [130]

Продолжение табл. 13

1	2	3	4	5
Nd	76,8 — 75,6 * ¹ — 75,0 — 78,23 — 84,06	67,8 70,2±0,9 70,6±2,0 70,6±2,0 — 74,68±0,27 — 84,06	3087 1314 1075 1202 — 1452 — 1442	[43] [45] [42] [40] [131] [50] [50] [130]
Pm	84 * ³	—	—	—
Sm	50 49,9 50,6 * ¹ 49,43±0,12 48,59	45,8 — — — —	1587 — — — —	[43] [132] — [49] [50]
Eu	— 42,2 * ¹ 42,1 43,11±0,25 41,92	38±1 — — — —	25 — — — —	[61] — [133] [131] [50]
Gd	82,5 — 80,9 * ¹ 81,2 95,99±0,5 * ⁴ 95,75±0,7 * ⁵ 97,3±0,8 * ⁴ 95,2±0,3 * ⁵	74,5 76,9±1,0 — — 89,69±0,41 — — —	2727 1412—1771 — — 1347—1824 — — —	[43] [45] — [131] [50] [50] [134] [134]
Tb	91,9 86,9 93,96 — —	— 81,1±0,8 — 87,2 87,62±0,65	— 1538 — 25 1352—1970	[131] [45] [50] [45] [50]
Dy	— — 69,8 * ¹ 71,4 70,91	66,7 60,0 68,2±0,9 * ⁶ — —	1500 2327 942 — —	[43] [43] * ⁹ [131] [50]
Ho	75,0 76,0 70,6±0,7	— 64,7±0,5 64,7±0,5	— 1605 25	[131] [50] [46]
Er	73,6 * ¹ 75,4 — 81,79	71,6±2,5 * ⁶ — 64,7±2,5 * ⁶ —	1005 — 1100—1300 —	* ¹⁰ [131] [5] [50]
Tm	58,4 * ¹ 57,6 59,1	57,4±0,2 * ⁶ — —	535—950 — —	[66] [132] [50, 67]

Продолжение табл. 13

1	2	3	4	5
Yb	41,5 * ¹ 40,00 36,33±0,06 * ⁵ 36,22±0,2 —	39,5±1,1 * ⁶ — — — 33,6	394 — — — 1209	* ⁹ [132] [50] [50] [54]
Lu	102,8 94,7 102,16±0,1 * ⁵ 102,2±0,8 * ⁴	— — — —	— — — —	[131] [45] [50] [50]
Sc	64 47 64 64 64 65 65	92,2±0,5 * ⁴ 82 80,79 90,98±0,17 * ⁵ 82,28 80,8 * ¹ 91,16±0,07	— 72,85 — — — 78,6±0,7 * ⁶ —	[50] [43] [69] [50] [70] [14] [135]
Y	102 — 82,6 * ¹ — 101,52±0,15 * ⁵	94,0 91,4±3,0 80,0 * ⁸ 92,3±1,0 —	T _{кип} 1547—1747 1360—1600 1447—1747 —	[43] [58] * ¹⁰ [58] [50]
Y ⁸⁹ и Y ⁹⁰	85,7 97,22 —	— — 94,65±0,51	— — 1507—1912	[136] [71] [50]

*¹ Рассчитано Гшнейднером [14] по различным литературным данным; *² ΔH_v при 3640 К; *³ Оценено автором работы [14]; *⁴ По II закону; *⁵ По III закону; *⁶ Теплота сублимации; *⁷ D a a n e A. H., AEC, Rept. ISC — 3209, 1950. *⁸ D a a n e A. H., Spedding F. H., Abstracts of paper, given at Fall Meeting of Am. Chem. Soc. Chicago, Paper No 58, Sept. 1958. *⁹ Savage W. R., Hudson D. E., Spedding F. H., AEC, Rept. ISC — 854, 1957. *¹⁰ Hudson D. E., Spedding F. H., AEC, Rept. ISC — 833, 1956.

Таблица 14

ТЕПЛОТА ВОЗГОНКИ Р. З. Э.

Элемент	Температура, °C	ΔH_s , ккал/г·атом	Литературный источник
1	2	3	4
Ce	1187—1447	107	[59]
Sm	655—887 538 484—721 612—949	49,19 * 48,7±0,4 39,8 49,35±0,14	[49] [132] [51, 62] [50]

Продолжение табл. 14

1	2	3	4
Eu	463—637 423—627	$41,1 \pm 0,1$ $41,101 \pm 0,112$	[63, 131] [131]
Gd	1120—1307 1275 827—1257	108,5 $77,5 \pm 3,1$ $78,15 \pm 0,32$	[52] ** [131]
Tb	1219—1371	$85,0 \pm 1,6$	[45]
Dy	973 942 1149 972 984—1377 852—1073	$66,3 \pm 0,7$ $69,34 \pm 0,6$ $60,1 \pm 0,3$ 69,0 $69,05 \pm 0,24$ 72,4	[60] [60] [45] [40] [50] [52]
Ho	980—1293 1025 1057	$68,0 \pm 1,2$ $72,93 \pm 0,44$ $69,3 \pm 0,5$	[45] [131] [50]
Er	915—1180	60,53	[51]
Tm	537—797 536—946	$56,24 \pm 0,4$ $57,44 \pm 0,2$	[132] [67]
Yb	327—467 350—658 390—494	$39,5 \pm 0,5$ $35,22 \pm 0,15$ 35,4	[132] [50] [62]
Lu	1418—1664 1485 1378—1659	$92,3 \pm 1,6$ $98,96 \pm 0,4$ $99,39 \pm 0,8$	[45] [131] [50]
Sc	1077—1507 1147—1447 1187—1572 1028—1371 1200—1600	$79,0 \pm 0,15$ $77,2 \pm 0,5$ $79,0 \pm 0,8$ 80,42 $88,0 \pm 0,2$	[58] [58] [58] [70] [135]
Y	1160—1480	84,5	[72]

* По II закону. ** Hudson D. E., Spedding F. H. AEC, Rept. ISC — 833, 1956.

Кроме этой величины, в табл. 13 даны теплоты испарения металлов. Согласно Спеддингу и Даану [22], теплота парообразования иттрия при 298° К равна 93 ккал/моль. Литературные данные по теплотам сублимаций р. з. э. см. в работе [137].

§ 3. ТЕПЛОЕМКОСТЬ

Низкотемпературные теплоемкости р. з. м.

В ранних работах содержится очень мало данных по теплоемкости р. з. м. К тому же эти данные отрывочны и плохо согласуются

между собой. Менделеев [74] для теплоемкости церия при комнатной температуре предлагает величину 0,05 кал/(г·град). По Гиллебранду [75], теплоемкость церия в интервале температур 0—100° С равна 0,0448 кал/(г·град). По данным Хирша [21], теплоемкость церия в интервале температур 20—100° С равна 0,05112 кал/(г·град). Дьюар [76] для теплоемкости церия между точками кипения водорода (—252,7° С) и кислорода (—182,97° С) дает 0,0330 кал/(г·град), а для теплоемкости лантана в том же температурном интервале 0,0322 кал/(г·град). Теплоемкость лантана при комнатной температуре, по данным Гиллебранда [75], равна 0,449 кал/(г·град).

Недавно опубликована серия работ по измерению теплоемкостей р. з. м. при низких температурах. Ниже приведены эти данные.

Паркинсон, Саймон и Спеддинг [41] измерили теплоемкость металлического лантана в интервале температур 2—180° К. Их данные приведены в табл. 15.

Чистота препарата лантана, %: <0,05 Са; <0,01 Ве; <0,002 Fe. При 4,37° К наблюдается аномалия, обусловленная переходом из сверхпроводящего состояния.

Теплоемкость лантана при 1,6—6,5° К определил Берман с соавторами [77]. Финнеморе и Джонсон [78] измеряли теплоемкость лантана, обладающего свойством сверхпроводимости.

Таблица 15

ТЕПЛОЕМКОСТЬ ЛАНТАНА, кал/(г·атом·град) [41]

T, °K	C _p	T, °K	C _p	T, °K	C _p	T, °K	C _p
4,5	0,0254	15	0,795	50	4,41	120	5,85
5	0,033	20	1,48	60	4,83	140	5,98
6	0,053	30	2,81	80	5,34	160	6,09
8	0,120	40	3,75	100	5,64	180	6,20
10	0,260						

Теплоемкость металлического церия при 2—180° К измерена Паркинсоном с сотрудниками [41]. Авторы не могли добиться большой точности измерений. Это объясняется аномалией теплоемкости в области 120—180° К. Данные для этой области не воспроизводятся и зависят от истории образца. Авторы исследовали два препарата. Препарат I имел при комнатной температуре кубическую границен-трированную структуру и содержал следующие количества примесей, %: 0,25 Mg; 0,125 Са; 0,02 Fe. Препарат II при комнатной температуре содержал, кроме кубической модификации, гексагональную. Чистота препарата II была не менее 99,4%. Первая аномалия теплоемкости церия найдена у препарата I при 11,5° К, у препарата II — при 12,5° К. Высокотемпературная аномалия у пре-

парата I наблюдалась и воспроизводилась, если образец охлаждали ниже 85° К. Если образец не охлаждался ниже 135° К, аномалия не появлялась. У образца II аномалия не появлялась, но в области, где она должна быть, наблюдался большой разброс точек. Температурная зависимость теплоемкости церия приведена в табл. 16 [41].

Теплоемкость церия, кал/(г·атом·град) [41] Таблица 16

T, °K	C _p	T, °K	C _p	T, °K	C _p
Ниже 19	Аномально чувствительна к скорости охлаждения	25	2,46	130	6,71
		30	3,08	140	6,68 *
		40	4,12	160	6,75 *
		60	5,52	180	6,80 *
		80	6,14	200	6,90 *
20	1,76	100	6,46		

* При 135—190° К теплоемкость аномальна при нагревании.

Лоунасмаа [79] измерял теплоемкость металлического церия при 0,4—4° К с использованием He³ — криостата. Им оценены величины теплоемкости кристаллической решетки, электронной, магнитной и ядерной.

Паркинсон и Робертс * определили значения C_p для церия в более широком температурном интервале, чем Лоунасмаа [79], а именно при 1,5—20° К.

Теплоемкость металлического празеодима измерена [41] в интервале температур 2,0—180° К.

Был исследован препарат празеодима чистотой, %: р. з. <0,1; <0,25 Mg; <0,05 Ca; <0,07 Fe.

Данные авторов по кривой зависимости теплоемкости от температуры приведены в табл. 17.

Теплоемкость празеодима, кал/(г·атом·град) [41] Таблица 17

T, °K	C _p	T, °K	C _p	T, °K	C _p	T, °K	C _p
2,5	0,025	9	0,80	50	6,18	100	6,22
3	0,04	10	0,985	55	6,26	105	6,27
4	0,08	15	2,02	60	6,32	110	6,31
5	0,145	20	3,18	70	6,30	120	6,34
6	0,27	25	4,36	80	6,27	140	6,39
7	0,43	30	5,07	90	6,24	160	6,44
8	0,61	40	5,86	95	6,20	170	6,50

* См. Stull D. R. and Sinke G. C. Thermodynamic properties of the elements. Advances in Chemistry Series 18, Washington, 1956, p. 221—222.

Опытные данные по теплоемкости металлического празеодима при 0,4—4,2° К содержатся в работах [79—81].

Теплоемкость металлического неодима (табл. 18) измерена [41] в интервале температур 2—160° К.

Таблица 18
Теплоемкость неодима, кал/(г·атом·град) [41]

T, °K	C _p	T, °K	C _p	T, °K	C _p	T, °K	C _p
2	0,14	11	1,29	20	2,45	60	5,65
3	0,34	12	1,37	21	2,43	70	5,99
4	0,63	13	1,49	22	2,51	80	6,15
5	0,94	14	1,63	23	2,62	90	6,27
6	1,24	15	1,79	24	2,73	100	6,36
7	1,50	16	1,97	25	2,85	120	6,55
8	1,43	17	2,16	30	3,39	140	6,70
9	1,29	18	2,36	40	4,37	160	6,84
10	1,26	19	2,57	50	5,16		

Рентгеновское исследование при комнатной температуре показало присутствие одной лишь гексагональной плотноупакованной структуры. Данные хорошо воспроизводятся, положение пиков не зависит от скорости охлаждения.

Лоунасмаа [79] изучал теплоемкость металлического неодима при температурах 0,4—4° К. Сведения о магнитном вкладе теплоемкости неодима при низких температурах содержатся в работе [78].

Теплоемкость металлического самария измерена Дженнингсом, Хиллом и Спеддингом [82, 150] в интервале температур 13—350° К. Чистота исследованного препарата самария, %: <0,05 Ca; <0,05 Mg; <0,05 Eu; <0,01 прочих металлических примесей; 0,1 неметаллических примесей. Данные авторов приведены в табл. 19.

Таблица 19
Теплоемкость самария, кал/(г·атом·град) [82, 150]

T, °K	C _p	T, °K	C _p	T, °K	C _p	T, °K	C _p
20	1,73	95	8,71	107,5	6,70	230	6,63
25	2,40	100	9,09	108	6,62	240	6,68
30	3,11	102	9,30	110	6,49	250	6,75
35	3,77	104	9,65	115	6,37	260	6,82
40	4,37	104,2	9,73	120	6,31	270	6,87
45	4,92	104,4	9,77	130	6,28	273,15	6,89
50	5,40	104,6	9,87	140	6,27	280	6,93
55	5,85	104,8	9,97	150	6,29	290	7,00
60	6,27	105,2	10,09	160	6,32	298,15	7,06
65	6,65	105,4	9,96	170	6,36	300	7,08
70	7,02	105,6	9,56	180	6,39	310	7,15
75	7,36	105,8	8,96	190	6,43	320	7,22
80	7,71	106,0	8,19	200	6,48	330	7,28
85	8,08	106,5	7,06	210	6,52	340	7,35
90	8,40	107	6,80	220	6,57	350	7,42

Кроме Дженнинга с сотрудниками [82, 150], теплоемкость самария определяли Робертс [83] (2,0—20° К), Дрейфус и др. [84, 85] (0,3—1,2° К), Лоунамаа [151] (0,4—4,0° К).

Результаты измерения теплоемкости европия при 0,4—4° К приведены в работах [79, 86].

Лоунамаа [87] измерял теплоемкость европия в интервале 3—25° К (табл. 20). Погрешности измерения температуры и теплоемкости даны в табл. 21.

Таблица 20

ТЕПЛОЕМКОСТЬ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ЕВРОПИЯ, кал/(г·атом·град)

Т, °К	C_p	Т, °К	C_p	Т, °К	C_p	Т, °К	C_p
<i>Серия 1</i>		13,845	1,755	<i>Серия 2</i>		13,975	1,793
3,0185	0,107	14,492	1,934	3,1337	0,115	14,590	1,962
3,3602	0,131	14,953	2,067	3,4585	0,138	15,152	2,136
3,6959	0,156	15,384	2,216	3,7854	0,163	15,600	2,300
4,0253	0,182	15,735	2,353	4,1222	0,190	15,891	2,428
4,3527	0,209	15,967	2,466	4,4452	0,217	16,116	2,499
4,6905	0,239	16,116	2,527	4,7913	0,248	16,354	2,074
5,0537	0,272	16,239	2,336	5,2535	0,291	16,627	1,885
5,4756	0,313	16,376	1,997	5,8776	0,355	16,983	1,906
6,0171	0,371	16,529	1,903	6,5306	0,426	17,552	1,980
6,7256	0,452	16,725	1,891	7,1054	0,498	18,472	2,123
7,4764	0,546	17,017	1,914	7,7068	0,577	19,796	2,346
8,1672	0,641	17,446	1,962	8,4097	0,677	21,596	2,663
8,8367	0,740	18,134	2,068	9,2276	0,803	23,909	3,091
9,5328	0,853	19,152	2,236	10,141	0,960	<i>Серия 3</i>	
10,293	0,987	20,571	2,483	11,025	1,126	4,5273	0,225
11,138	1,148	22,458	2,821	11,789	1,282	4,9243	0,263
12,042	1,339	24,757	3,262	12,544	1,447	5,6156	0,325
12,966	1,548			13,296	1,623	6,5253	0,429

Таблица 21

ОЦЕНОЧНАЯ ТОЧНОСТЬ ОПРЕДЕЛЕНИЯ Т И C_p [87]

Т, °К	ΔT , °К	C_p , %	Т, °К	ΔT , °К	C_p , %
3	0,001	0,6	20	0,003	0,4
6	0,002	0,6	25	0,010	2,1
10	0,003	0,6			

Значения теплоемкости европия, определенные в работах [88] и [87] при 0,4—4° К, отличаются одно от другого на 0,2%.

Герстейн с сотрудниками [89] измерял теплоемкость европия, используя два низкотемпературных адиабатических калориметра. В одном из них образец Еи (I) изучали при 12—300° К, в другом —

образец Еи (II) при 5—300° К. Чистоту образца II контролировали спектроскопическим (металлы), нейтронным активационным (кислород) и горячим экстракционным (водород) анализами. Два опыта привели к двум величинам: $(H_{298,15}^0 - H_0^0)/T = 6,42$ кал/(г·атом·град) и $S_{298,15}^0 = 18,59$ кал/(г·атом·град), погрешность которых равна 0,2%. Авторы не обнаружили перехода у Еи (I) при 16,1° К, на который им указывал Лоунамаа в частном сообщении. Данные Герстейна и соавторов [89] при 5—25° К на 10% выше, чем результаты Лоунамаа. Опытные теплоемкости Еи (II) и сглаженные значения C_p и термодинамических функций европия приведены в табл. 22 и 23.

Таблица 22

ОПЫТНЫЕ ЗНАЧЕНИЯ ТЕПЛОЕМКОСТИ Еи, кал/(г·атом·град)

Т, °К	C_p	Т, °К	C_p	Т, °К	C_p
<i>Серия 1</i>		<i>Серия 3</i>		88,18	12,21
6,90	0,248	198,54	6,63	88,35	12,79
7,85	0,344	229,63	6,61	88,52	15,35
9,04	0,521	261,14	6,61	88,66	22,07
10,54	0,745	292,85	6,61	88,74	67,98
12,18	1,09	323,60	6,71	88,77	177,57
13,96	1,40	<i>Серия 4</i>		88,83	40,20
15,72	1,78	5,21	0,081	89,07	10,39
17,26	2,10	6,40	0,129	89,48	8,02
18,89	2,42	7,66	0,313	89,91	7,97
21,05	2,87	9,20	0,483	<i>Серия 7</i>	
24,20	3,45	10,32	0,691	88,49	13,98
28,00	4,09	11,12	0,824	88,64	19,65
31,80	4,68	11,85	1,02	88,74	59,09
35,59	5,19	12,45	1,18	88,77	159,25
39,44	5,63	12,86	1,17	88,82	45,28
43,51	6,02	14,19	1,46	89,01	11,36
48,23	6,43	16,00	1,86	89,38	8,25
		17,89	2,19	89,91	7,76
<i>Серия 2</i>		<i>Серия 5</i>		<i>Серия 8</i>	
53,04	6,82	80,92	8,90	7,18	0,289
57,67	7,14	81,75	9,08	7,75	0,316
62,40	7,45	82,67	9,33	8,66	0,459
67,38	7,79	83,67	9,50	9,92	0,660
72,53	8,19	84,82	9,83	11,41	0,908
77,68	8,65	85,52	9,98	12,90	1,18
82,73	9,39	85,66	10,08	14,43	1,50
87,04	15,09	85,84	10,18	16,45	1,90
91,75	7,95	86,04	10,29	19,06	2,42
98,56	7,42	86,24	10,36	<i>Серия 9</i>	
106,61	7,23	86,44	10,49	5,06	0,100
114,96	7,10	86,70	10,60	5,84	0,160
124,08	6,96	87,45	11,27	7,02	0,268
134,01	6,87	<i>Серия 6</i>		8,51	0,435
144,23	6,80	87,80	11,66	10,02	0,652
163,85	6,67	88,00	11,93		

Таблица 2

СГЛАЖЕННЫЕ ЗНАЧЕНИЯ ТЕПЛОЕМКОСТИ И
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ ЕВРОПИЯ

$T, ^\circ K$	C_p кал/(г·атом·град)	S_T°	$(H_T^\circ - H_0^\circ)/T$	$-(G_T^\circ - H_0^\circ)/T$
1	2	3	4	5
5	0,102	0,0406	0,027	0,0136
10	0,637	0,244	0,175	0,0688
15	1,627	0,683	0,489	0,194
20	2,629	1,289	0,900	0,390
25	3,597	1,983	1,346	0,638
30	4,426	2,715	1,791	0,925
35	5,114	3,451	2,219	1,232
40	5,673	4,170	2,617	1,553
45	6,152	4,868	2,985	1,883
50	6,582	5,542	3,322	2,217
55	6,955	6,185	3,637	2,547
60	7,292	6,804	3,927	2,877
65	7,612	7,399	4,199	3,200
70	7,985	7,978	4,455	3,522
75	8,389	8,542	4,703	3,838
80	8,855	9,096	4,947	4,149
85	9,870	9,660	5,203	4,457
86	10,22	9,777	5,260	4,517
87	10,76	9,899	5,320	4,579
88	11,85	10,02	5,387	4,641
88,2	12,42	10,05	5,401	4,656
88,4	12,97	10,08	5,418	4,665
88,5	14,24	10,09	5,427	4,670
88,6	17,25	10,11	5,439	4,677
88,7	29,51	10,14	5,456	4,684
88,77	168,49	10,19	5,501	4,689
88,8	71,22	10,23	5,542	4,689
88,9	18,71	10,27	5,585	4,694
89	11,42	10,29	5,595	4,701
89,2	9,153	10,32	5,604	4,715
89,4	8,341	10,33	5,611	4,727
89,6	8,011	10,35	5,620	4,739
89,8	7,980	10,37	5,621	4,753
90	7,965	10,39	5,626	4,765
100	7,428	11,19	5,826	5,368
110	7,170	11,75	5,958	5,795
120	7,012	12,50	6,054	6,453
130	6,900	13,06	6,123	6,940
140	6,823	13,57	6,175	7,397
150	6,771	14,04	6,216	7,825
160	6,680	14,47	6,250	8,226
170	6,649	14,88	6,273	8,606
180	6,625	15,25	6,295	8,962
190	6,620	15,61	6,312	9,187
200	6,620	15,95	6,326	9,631
210	6,620	16,28	6,340	9,940

Продолжение табл. 23

1	2	3	4	5
220	6,608	16,58	6,355	10,23
230	6,598	16,80	6,364	10,51
240	6,596	17,16	6,374	10,78
250	6,591	17,43	6,383	11,04
260	6,594	17,69	6,391	11,30
270	6,603	17,93	6,398	11,54
273,15	6,608	18,01	6,402	11,61
280	6,608	18,18	6,407	11,77
290	6,608	18,41	6,414	11,99
298,15	6,608	18,59	6,419	12,17
300	6,608	18,63	6,419	12,21

Теплоемкость металлического гадолиния измерена Гриффелем, Скождополом и Спеддингем [44] в интервале температур 15—355° К (табл. 24).

Таблица 24

ТЕПЛОЕМКОСТЬ ГАДОЛИНИЯ, кал/(г·атом·град)

$T, ^\circ K$	C_p	$T, ^\circ K$	C_p	$T, ^\circ K$	C_p	$T, ^\circ K$	C_p	$T, ^\circ K$	C_p
15	0,456	85	6,520	155	7,893	225	9,170	295	9,402
20	0,995	90	6,670	160	7,973	230	9,299	300	8,667
25	1,664	95	6,796	165	8,054	235	9,440	305	8,316
30	2,363	100	6,914	170	8,135	240	9,592	310	8,086
35	3,035	105	7,026	175	8,215	245	9,752	315	7,926
40	3,632	110	7,134	180	8,293	250	9,953	320	7,805
45	4,160	115	7,235	185	8,374	255	10,168	325	7,715
50	4,627	120	7,329	190	8,458	260	10,408	330	7,650
55	5,012	125	7,417	195	8,447	265	10,673	335	7,580
60	5,361	130	7,499	200	8,641	270	10,879	340	7,499
65	5,670	135	7,577	205	8,738	275	11,349	345	7,415
70	5,922	140	7,655	210	8,842	280	11,802	350	7,350
75	6,134	145	7,734	215	8,944	285	12,446	355	7,309
80	6,337	150	7,813	220	9,051	290	13,468		

Чистота исследованного препарата, %: 0,1 Sm; <0,1 Y; <0,3 Ta; <0,04 Ca; <0,01 Mg; Fe; Si.

Лоунасмая и Сундстрем [90] измеряли теплоемкость гадолиния, а также тербия, диспрозия, гольмия и тулия между 3 и 25° К. Образец гадолиния подвергали химическому и спектрографическому анализам. Содержание примесей в нем приведено в табл. 25.

Таблица 25

СОДЕРЖАНИЕ ПРИМЕСЕЙ В ОБРАЗЦАХ НЕКОТОРЫХ Р.З.Э. [90]

Примесь	Содержание примесей, % (по массе), в образцах				Примесь	Содержание примесей, % (по массе), в образцах			
	Gd	Tb	Dy	Tm		Gd	Tb	Dy	Tm
Ta	0,02	—	0,026	0,12	N	0,001	0,01	0,004	0,20
H	0,013	0,02	0,03	0,0006	F	0,008	—	0,045	0,024
C	0,029	0,14	0,008	0,014	O	0,20	0,12	0,092	0,10

Опытные данные по теплоемкости металлического гадолиния даны в табл. 26. Точность значений C_p равна 0,6% при 3 и 10° К; 0,4% при 20° К и 2% при 25° К.

Таблица 26

ТЕПЛОЕМКОСТЬ ГАДОЛИНИЯ, кал/(г·атом·град)

T, °К	C_p	T, °К	C_p	T, °К	C_p	T, °К	C_p
<i>Серия 1</i>		6,1205	0,052	22,339	1,342	8,9640	0,112
3,0651	0,050	6,7261	0,060	24,037	1,591	9,6887	0,136
3,3316	0,060	7,3317	0,071			10,443	0,166
3,6313	0,067	7,9551	0,084	<i>Серия 3</i>		11,224	0,202
3,9749	0,046	8,6070	0,101			12,010	0,245
4,4084	0,041	9,3278	0,121	3,7257	0,066	12,729	0,292
		10,059	0,149	3,8685	0,050	13,345	0,332
		10,818	0,183	4,0283	0,044	13,753	0,363
<i>Серия 2</i>		11,606	0,224	4,2037	0,042	14,408	0,417
3,2188	0,056	12,391	0,269	4,4795	0,041	15,583	0,523
3,5105	0,065	13,213	0,325	4,8827	0,042	16,972	0,664
3,7948	0,055	14,108	0,394	5,3283	0,044	18,467	0,832
4,1807	0,042	15,124	0,480	5,8224	0,049	19,979	1,020
4,6131	0,041	16,370	0,600	6,3981	0,056	21,529	1,228
5,0651	0,043	17,805	0,755	7,0127	0,065	23,184	1,464
5,5535	0,046	19,286	0,933	7,6379	0,077	24,927	1,735
		20,772	1,126	8,2759	0,092		

Рассматриваемые измерения могут быть сопоставлены с данными более ранних работ [91, 92]. Теплоемкость гадолиния в промежутке 15—25° К, определенная Гриффелем и др. [44], на 3% выше теплоемкости гадолиния, найденной в работе [90].

Данные по теплоемкости гадолиния при низких температурах опубликованы в работах [93] (0,2—6° К), [92] (1,3—5° К) и [91] (0,4—4° К). Значения теплоемкости гадолиния вблизи точки Кюри содержатся в работе [94].

Елинек с сотрудниками [95] обнаружили ошибку в опубликованной ранее работе, посвященной определению теплоемкости гадолиния в интервале 15—355° К и вычислению термодинамических функций гадолиния. Для интервала 10—360° К авторы приводят таблицу новых сглаженных значений C_p .

Теплоемкость металлического тербия измерена Дженнингсом, Стентоном и Спеддингсом [96] в интервале температур 15—350° К для препарата чистотой 99,8%. Данные авторов по кривой C_p — T для тербия приведены в табл. 27.

Таблица 27

ТЕПЛОЕМКОСТЬ ТЕРБИЯ, кал/(г·атом·град)

T, °К	C_p	T, °К	C_p	T, °К	C_p	T, °К	C_p
5	0,023 *	70	6,455	200	11,199	250	7,549
10	0,124 *	80	6,910	210	12,184	260	7,266
15	0,469	90	7,278	220	14,328	280	7,012
20	1,069	100	7,562	225	15,41	300	6,911
30	2,640	120	8,095	227,7	18,14	320	6,866
40	4,048	140	8,619	230	11,58	340	6,851
50	5,102	160	9,212	235	8,976	360	6,872 *
60	5,885	180	10,015	240	8,190		

* Значения, экстраполированные авторами [96].

Результаты измерения низкотемпературной теплоемкости тербия содержатся в работах [97] (1,4—4,0° К), [98] (0,25—1,0° К), [99] (0,4—4,2° К) и [100] (0,05—0,9° К).

Теплоемкость тербия, измеренная при 3—25° К, опубликована в работах [90] и [101]. Процентный состав примесей в образце приведен в табл. 25. Опытные данные по теплоемкости тербия даны в табл. 28 [89].

Таблица 28

ТЕПЛОЕМКОСТЬ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ТЕРБИЯ, кал/(г·атом·град)

T, °К	C_p	T, °К	C_p	T, °К	C_p	T, °К	C_p
1	2	3	4	5	6	7	8
<i>Серия 1</i>		5,0001	0,026	<i>Серия 2</i>		6,3141	0,047
3,0866	0,017	5,4744	0,030			6,8099	0,057
3,3466	0,017	5,9570	0,035	3,7918	0,022	7,3517	0,071
3,6302	0,019	6,4586	0,042	4,1309	0,024	7,9574	0,090
3,9159	0,020	6,9862	0,050	4,5102	0,025	8,6300	0,115
4,1877	0,023	7,5534	0,061	4,9359	0,029	9,3867	0,151
4,5595	0,024	8,1797	0,076	5,3876	0,034	10,222	0,151
		8,8991	0,098	5,8414	0,039		

Продолжение табл. 28

1	2	3	4	5	6	7	8
11,134	0,198	4,7959	0,025	13,628	0,390	15,655	0,622
12,093	0,260	5,2192	0,027	14,738	0,512	16,080	0,659
13,090	0,340	5,6541	0,031	15,953	0,650	16,482	0,690
14,147	0,443	6,0947	0,037	17,388	0,781	16,934	0,730
15,273	0,577	6,5537	0,043	18,830	0,959	17,425	0,780
16,568	0,701	7,0550	0,051	20,197	1,151	17,917	0,837
17,469	0,784	7,6195	0,063	21,644	1,365	Серия 5	
19,290	1,021	8,2472	0,078	23,085	1,589		
21,132	1,287	8,9581	0,100	24,485	1,823	15,378	0,547
22,746	1,535	9,7571	0,130	Серия 4		15,853	0,600
24,120	1,761	10,635	0,171			16,286	0,651
Серия 3		11,584	0,226	14,101	0,437	16,688	0,695
		12,583	0,297	14,687	0,505	17,064	0,736
4,4155	0,024			15,197	0,568		

Эти данные согласуются с приведенными в работе [99] при 3—4° К в пределах 1% и в работе [96] при 15—25° К с точностью до 15%. Как отмечают Лоунасмая и Сундстрём [90], их теплоемкости завышены по сравнению с результатами Дженнингса с сотрудниками [96].

Теплоемкость металлического диспрозия была измерена Гриффелем, Скождополом и Следдингом [102] в интервале температур 15—300° К.

Чистота исследованного препарата: менее 0,03% Si, Mg, Fe, Ca, <0,1% Y; <0,6% Ta. Структура исследованного образца — гексагональная плотноупакованная.

Данные авторов для температурной зависимости теплоемкости диспрозия по сглаженной кривой C_p — T приведены в табл. 29.

Таблица 29
ТЕПЛОЕМКОСТЬ ДИСПРОЗИЯ, кал/(г·атом·град)

$T, ^\circ\text{K}$	C_p	$T, ^\circ\text{K}$	C_p	$T, ^\circ\text{K}$	C_p	$T, ^\circ\text{K}$	C_p
5	0,013	75	7,244	145	10,527	215	6,831
10	0,178	80	7,805	150	10,876	220	6,805
15	0,607	85	8,468	155	11,271	225	6,782
20	1,337	90	8,002	160	11,742	230	6,764
25	2,198	95	8,126	165	12,273	240	6,713
30	3,035	100	8,319	170	13,091	250	6,728
35	3,800	105	8,522	175	13,790	260	6,720
40	4,466	110	8,736	180	7,816	270	6,720
45	5,026	115	8,950	185	7,385	273,16	6,720
50	5,522	120	9,170	190	7,179	280	6,720
55	5,965	125	9,407	195	7,054	290	6,726
60	6,342	130	9,653	200	6,970	298,16	6,732
65	6,675	135	9,918	205	6,908	300	6,733
70	6,962	140	10,208	210	6,863		

Теплоемкость диспрозия определял также Даш с сотрудниками [103] (0,25—2° К), Дрейфус [84] (0,3—1,2° К), Паркс [104] (0,4—4,2° К), Дрейфус и др. [105] (0,5—4° К), Лоунасмая и Гюнтер [106] (0,4—4° К).

Флотов и Осборн [107] измеряли теплоемкость металлического диспрозия в интервале 3—30° К и представили ее в виде таблицы при 4—30° К. Погрешности в определении C_p равны 5% при 3° К, 1% при 15° К и 0,1% при 30° К. Исследованный образец содержал следующие примеси, % (по массе): 0,125 K; 0,0875 Y; <0,05 Al, Ba, Er, Fe, Pr, Ta, Th; <0,01 Ca, B, Cr, Eu, La, Mg; <0,0005 Mn, Sr; 0,092 O; 0,045 F; 0,008 C; 0,004 N. Исследователи отмечают расхождение в величинах теплоемкости при 4° К у разных авторов и на отсутствие данных по теплоемкости в интервале 4—15° К.

Теплоемкость диспрозия при 3—25° К измерена Лоунасмая и Сундстрёмом [90, 101]. Металлический образец содержал примеси, указанные в табл. 25. Опытные значения C_p приведены в табл. 30 [90]. Их можно сопоставить с данными работ [102, 105—107].

Таблица 30
ТЕПЛОЕМКОСТЬ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ДИСПРОЗИЯ, кал/(г·атом·град)

$T, ^\circ\text{K}$	C_p	$T, ^\circ\text{K}$	C_p	$T, ^\circ\text{K}$	C_p	$T, ^\circ\text{K}$	C_p
Серия 1		12,094	0,292	3,7090	0,029	8,3519	0,086
		13,062	0,380	4,0455	0,032	9,0493	0,110
4,4957	0,035	14,109	0,491	Серия 3		9,8274	0,144
4,9774	0,038	15,305	0,638			10,675	0,190
5,5149	0,039	16,571	0,806	3,2691	0,024	11,577	0,252
6,1081	0,043	17,869	1,000	3,5636	0,027	12,526	0,330
6,7398	0,050	19,346	1,234	3,8880	0,030	13,481	0,423
7,3860	0,062	21,009	1,514	4,2468	0,033	14,625	0,553
8,0331	0,077	22,773	1,821	4,6802	0,036	15,875	0,712
8,7071	0,097	24,574	2,156	5,1909	0,038	17,164	0,894
9,4641	0,127	Серия 2		5,7696	0,040	18,543	1,108
10,287	0,168			6,4357	0,046	20,133	1,367
11,160	0,222	2,1237	0,023	7,0707	0,056	21,986	1,685
		3,4003	0,026	7,7051	0,069	23,849	2,023

При 3—4° К сходимость теплоемкостей, по работам [90] и [106], менее 1%, при 8—25° К значения C_p , по [90] и [107], почти неразличимы, при 4—20° К данные работы [90] отличаются от других на 3%, в интервале от 15 — до 25° К данные [90] согласуются с результатами [102] в пределах 1%.

Теплоемкость металлического гольмия была измерена Герстейном и др. [108] в интервале температур 15—300° К. Чистота исследованного препарата, %: 0,15 Ca; 0,2 Si; <0,2 Fe; <0,05 Dy; <0,01 Y; <0,1 Mg; Er, Tm, Ta.

Величины теплоемкости в зависимости от температуры по сглаженной кривой сведены авторами [108] в табл. 31.

Таблица 31

ТЕПЛОЕМКОСТЬ ГОЛЬМИЯ, кал/(г·атом·град)

T, °K	C _p	T, °K	C _p	T, °K	C _p	T, °K	C _p
5	0,030 *	50	5,860	133	7,130	230	6,379
10	0,515 *	60	6,687	140	6,435	240	6,400
15	1,548	70	7,413	150	6,347	250	6,410
19,4	2,710	80	8,131	160	6,314	260	6,420
20	2,450	90	8,840	170	6,310	270	6,440
25	3,032	100	9,360	180	6,315	273,15	6,449
30	3,672	110	9,700	190	6,326	280	6,460
35	4,307	120	10,013	200	6,333	290	6,770
40	4,882	130	10,760	210	6,347	298,15	6,490
45	5,385	131,6	11,940	220	6,368	300	6,498

* Экстраполировано.

Отклонение экспериментальных данных от сглаженной кривой не превышает 0,1%.

Теплоемкость гольмия при 0,95—14° К измерял Гордон с сотрудниками [109], при 0,5—4° К — Дрейфус и др. [110], при 0,4—4,2° К — Лоунасмая [111], в интервале 0,05—0,9° К — Ван Кемпен с соавторами [100], Демпези с сотрудниками [112] — между 4 и 40° К.

Теплоемкость гольмия измеряли между 3 и 25° К Лоунасмая и Сундстрем [90]. Ниже приведено содержание примесей, которое характеризует чистоту образца:

Примесь	Та	Н	С	Н	Ф	О
Концентрация примеси, % (по массе)	—	0,005	0,07	0,07	—	0,21

Результаты измерения теплоемкости гольмия приведены в табл. 32 и 33.

Таблица 32

ТЕПЛОЕМКОСТЬ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ГОЛЬМИЯ (СЕРИИ 1—3), кал/(г·атом·град)

T, °K	C _p	T, °K	C _p	T, °K	C _p	T, °K	C _p
Серия 1							
3,0545	0,130	4,7093	0,118	15,245	1,624	7,6923	0,336
3,2704	0,122	5,1655	0,133	16,772	1,902	8,3191	0,414
3,5281	0,115	5,6606	0,157	18,512	2,059	9,0147	0,507
3,7979	0,111	6,2162	0,194	20,510	2,371	9,8307	0,631
4,0739	0,110	6,7863	0,241	22,483	2,638	10,762	0,781
		7,3642	0,298	24,262	2,882	11,855	0,970
		7,9833	0,369			13,102	1,203
Серия 2							
3,1423	0,126	8,6381	0,454	14,4014	0,113	14,447	1,466
3,4022	0,118	9,3994	0,562	15,837	0,123	15,837	1,742
3,6878	0,112	10,302	0,701	17,276	0,144	17,276	1,954
3,9587	0,110	11,350	0,879	19,001	0,176	19,001	2,135
4,2846	0,111	12,540	1,095	20,968	0,218	20,968	2,444
		13,835	1,342	22,874	0,271	22,874	2,697
				24,606		24,606	2,943
Серия 3							

Таблица 33

ТЕПЛОЕМКОСТЬ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ГОЛЬМИЯ (СЕРИИ 4—6), кал/(г·атом·град)

T, °K	C _p	T, °K	C _p	T, °K	C _p	T, °K	C _p
Серия 4		Серия 5		16,810	1,920	Серия 6	
11,772	0,957	14,017	1,383	17,283	1,970	16,542	1,870
12,854	1,157	14,661	1,507	17,749	1,970	16,855	1,951
14,055	1,391	15,253	1,632	18,211	2,005	17,158	1,992
15,403	1,662	15,804	1,741	18,662	2,068	17,457	2,007
16,894	1,939	16,320	1,840	19,095	2,143	17,756	1,981
18,536	2,070			19,514	2,215		

Измерения [90] ниже 4° К согласуются с опытными данными [111] с точностью 0,4%. Ниже 16° К значения теплоемкости, определенные в работах [90] и [113], совпадают в пределах 2%. Выведенная Дрейфусом и сотрудниками [110] формула для теплоемкости ниже 4° К приводит к более низким значениям, чем величины C_p, по данным работы [90]. Ниже 17° К и выше 20° К значения C_p, по [90], приблизительно на 2,5% меньше, чем данные Герстейна и др. [108].

Теплоемкость металлического эрбия была измерена Скождополом, Гриффелем и Спеддингом [152] в интервале температур 15—320° К. Чистота исследованного образца, %: менее 0,01 Са, Mg, Si и Y, р. з. не обнаружено. Данные авторов по сглаженной кривой приведены в табл. 34.

Таблица 34

ТЕПЛОЕМКОСТЬ ЭРБИЯ, кал/(г·атом·град)

T, °K	C _p	T, °K	C _p	T, °K	C _p	T, °K	C _p
5	0,059 *	60	6,911	130	6,088	240	6,567
10	0,0474 *	65	7,136	140	6,148	250	6,591
15	1,600	70	7,348	150	6,207	260	6,618
20	5,020	75	7,550	160	6,253	270	6,648
25	3,733	80	7,775	170	6,306	278,16	6,656
30	4,602	85	7,710	180	6,371	280	6,673
35	5,515	90	5,889	190	6,422	290	6,701
40	5,737	95	5,877	200	6,461	298,16	6,716
45	6,278	100	5,884	210	6,494	300	6,718
50	6,778	110	5,948	220	6,520	310	6,742
55	6,918	120	6,022	230	6,546	320	6,757

* Экстраполировано.

После Скождопола и др. [152] теплоемкость C_p эрбия при низких температурах определяли Дрейфус [84] (0,3—1,3° К), Дрейфус с сотрудниками [110] (0,5—4° К) и Паркс [104] (0,4—4,2° К).

Теплоемкость металлического тулия измерена в интервале температур 10—360° К Дженнингсом, Хиллом и Спеддингом [82]; данные авторов по сглаженной кривой приведены в табл. 35.

Таблица 35

ТЕПЛОЕМКОСТЬ ТУЛИЯ, кал/(г·атом·град)

$T, ^\circ\text{K}$	C_p	$T, ^\circ\text{K}$	C_p	$T, ^\circ\text{K}$	C_p	$T, ^\circ\text{K}$	C_p
2 *	0,0048	53	9,529	100	6,041	220	6,366
4 *	0,0191	54	9,653	110	6,076	230	6,376
6 *	0,0526	54,5	9,708	120	6,112	240	6,387
8 *	0,136	55	9,713	130	6,145	250	6,400
10	0,261	55,5	9,547	140	6,172	260	6,414
12	0,488	56	8,495	150	6,199	270	6,426
14	0,830	56,5	6,529	155	6,211	273,15	6,431
16	1,285	57	5,959	160	6,225	280	6,440
18	1,809	58	5,813	165	6,244	290	6,452
20	2,385	59	5,797	170	6,270	298,15	6,464
25	3,888	60	5,794	175	6,294	300	6,467
30	5,278	65	5,825	180	6,313	310	6,478
35	6,488	70	5,864	185	6,325	320	6,490
40	7,550	75	5,901	190	6,333	330	6,505
45	8,410	80	5,940	195	6,337	340	6,517
50	9,129	85	5,986	200	6,344	350	6,533
51	9,266	90	6,009	210	6,354	360	6,548
52	9,400	95	6,024				

* Экстраполировано.

Дрейфус с сотрудниками [110] измерял теплоемкость тулия в диапазоне от 0,5 до 4° К, Лоунасмая [114] — между 0,38 и 3,8° К.

Теплоемкость металлического тулия измеряли при 3—25° К Лоунасмая и Сундстрем [90]. Содержание примесей в металле дано в табл. 25, а опытные значения C_p — в табл. 36.

Таблица 36

ТЕПЛОЕМКОСТЬ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ТУЛИЯ, кал/(г·атом·град)

$T, ^\circ\text{K}$	C_p	$T, ^\circ\text{K}$	C_p	$T, ^\circ\text{K}$	C_p	$T, ^\circ\text{K}$	C_p
Серия 1		15,003	1,318	3,8968	0,055	15,472	1,422
4,3150	0,069	16,406	1,636	4,1341	0,063	17,211	1,829
4,5997	0,080	18,025	2,030	4,4588	0,075	18,814	2,226
4,9916	0,096	19,641	2,440	4,7914	0,088	20,312	2,618
5,4728	0,118	21,084	2,827	5,2058	0,106	21,761	3,005
6,0048	0,144	22,413	3,189	5,6998	0,129	23,155	3,390
6,5509	0,175	23,715	3,550	6,2213	0,157	24,520	3,787
7,0990	0,210	Серия 2		6,7507	0,188	Серия 4	
7,5989	0,245	3,1384	0,034	7,2864	0,223	3,0715	0,033
8,2033	0,292	3,4313	0,041	7,8525	0,265	3,3978	0,040
8,8488	0,350	3,7022	0,049	8,4647	0,315	3,7183	0,049
9,5752	0,422	3,9803	0,058	9,1356	0,378	4,0453	0,060
10,354	0,513	Серия 3		9,8488	0,455	Серия 5	
11,139	0,617	3,3133	0,038	10,576	0,544	20,794	2,739
11,949	0,740	3,6316	0,047	11,485	0,670	22,000	3,068
12,824	0,887			12,496	0,833	23,280	3,423
13,832	1,076			13,791	1,069		

Сопоставление этих значений с другими данными [114,* 82] показывает, что при 3—4° К данные авторов [90] на 3% ниже более ранних; при 3—4° К измерения Тролле * на 30—40% ниже, чем данные работы [90]; при температурах выше 15° К значения C_p , приведенные в работе [90], на 20% больше значений теплоемкости, по [82].

Лоунасмая [91] измерял теплоемкость металлического иттербия при 0,4—4° К.

Герстейн и др. [115] измеряли теплоемкость двух образцов иттербия в интервале температур 15—350° К. Использовали такой же адиабатический калориметр, как и для измерения теплоемкости тербия [96]. Результаты измерений для двух образцов согласуются в пределах ошибок опыта ниже 200° К, но отличаются на 2% при 350° К. Расхождение связано с различным содержанием примесей в образцах. Первый образец отличался от второго большей чистотой. Спектроскопическим анализом первого образца в нем были обнаружены следующие примеси, %: 0,01 Y; 0,001 Sc; 0,003 Lu; 0,002 Tm; 0,005 Er. Кроме этих примесей, другими методами анализа было обнаружено 0,026% O; 0,0015% F; 0,0083% H. Во втором образце было определено содержание примесей, %: 0,05 Ta; 0,01 Y и Lu; 0,02 Er; 0,001 Sc (спектроскопическим анализом); 0,032 O; 0,01 H (другими методами анализа). Опытные значения C_p для обоих образцов приведены в табл. 37, а сглаженные значения C_p и термодинамических функций Yb (первый образец) — в табл. 38.

* Troillet G. Thes. University of Grenoble, 1964 (Unpublished).

Таблица 37

ОПЫТНЫЕ ЗНАЧЕНИЯ ТЕПЛОЕМКОСТИ γ , кал/(г·атом·град) [115]

T_{cp} , °K	C_p	T_{cp} , °K	C_p	T_{cp} , °K	C_p	T_{cp} , °K	C_p
Образец № 1		100,42	5,748	140,77	5,972	93,09	5,693
Серия 1		103,36	5,808	149,21	5,999	Образец № 2	
57,23	5,050	106,76	5,798	158,82	6,025	Серия 1	
61,80	5,200	111,90	5,824	168,25	6,056	266,96	6,171
68,30	5,329	118,80	5,865	184,00	6,106	273,35	6,312
75,50	5,456	126,22	5,906	192,65	6,118	283,23	6,364
82,77	5,574	133,53	5,941	201,36	6,135	294,02	6,328
90,27	5,662	140,72	5,791	210,39	5,972	306,54	6,441
97,96	5,722	Серия 5		221,53	6,185	319,91	6,500
105,99	5,782	134,15	5,942	232,49	6,209	Серия 2	
114,42	5,836	142,34	5,979	242,36	6,233	58,72	5,097
123,14	5,889	151,44	6,010	252,31	6,259	63,14	5,227
131,35	5,934	160,34	6,034	262,32	6,276	68,91	5,344
139,47	5,972	169,10	6,061	272,25	6,307	74,65	5,444
Серия 2		197,36	6,126	282,11	6,321	86,53	5,628
87,08	5,630	207,40	6,159	292,07	6,359	92,75	5,683
94,18	5,690	217,47	6,178	318,09	6,472	99,11	5,984
101,26	5,745	227,74	6,199	333,29	6,536	Серия 3	
109,00	5,805	237,58	6,240	Серия 9		203,61	6,154
117,92	5,860	247,48	6,250	219,12	6,082	212,65	6,180
127,33	5,913	257,43	6,259	228,76	6,193	222,42	6,218
Серия 3		267,30	6,288	238,30	6,218	232,08	6,238
280,79	6,340	277,08	6,319	Серия 10		241,63	6,257
290,41	6,355	286,80	6,347	216,40	6,163	251,10	6,297
300,38	6,381	Серия 6		226,04	6,192	261,22	6,324
312,56	6,424	275,78	6,312	235,59	6,211	272,07	6,348
326,63	6,489	285,47	6,333	Серия 11		282,84	6,381
340,55	6,496	295,08	6,371	12,76	0,074	293,52	6,414
Серия 4		307,47	6,412	14,28	0,999	304,13	6,477
57,42	5,047	322,57	6,469	16,06	1,269	315,38	6,508
58,86	5,097	Серия 7		17,86	1,580	327,29	6,622
60,52	5,129	13,33	0,815	19,56	1,859	Серия 4	
62,43	5,207	15,14	1,106	21,24	2,134	14,13	0,934
64,50	5,262	16,85	1,403	23,43	2,478	15,24	1,125
66,59	5,265	18,42	1,656	26,31	2,887	17,03	1,436
68,71	5,339	20,08	1,952	29,40	3,274	19,08	1,775
70,86	5,377	22,01	2,247	Серия 12		21,37	2,148
73,05	5,415	24,39	2,624	28,00	3,095	23,96	2,562
75,27	5,451	27,26	3,004	31,99	3,561	26,58	2,925
77,44	5,489	30,47	3,393	35,49	3,898	29,32	3,262
79,66	5,528	34,12	3,761	38,94	4,177	32,07	3,565
81,93	5,568	38,36	4,125	42,75	4,409	35,03	3,850
84,15	5,597	42,98	4,428	47,01	4,643	38,90	4,175
86,33	5,630	48,06	4,696	51,57	4,849	43,37	4,459
88,48	5,652	53,97	4,935	56,50	5,019	Серия 5	
88,57	5,654	60,48	5,145	61,80	5,186	298,62	6,448
90,66	5,826	67,16	5,310	67,56	5,315	305,57	6,489
92,84	5,552	Серия 8		74,12	5,432	314,76	6,536
95,19	5,697	126,13	5,905	80,93	5,552	325,09	6,606
97,68	5,719	133,52	5,939	86,97	5,630	335,34	6,661

Таблица 38

СГЛАЖЕННЫЕ ЗНАЧЕНИЯ ТЕПЛОЕМКОСТИ И
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ γ [115]

T , °K	C_p , кал (г·атом·град)	S_T^0 , э. е.	$H^0 - H_T^0$ T	$G^0 - H_T^0$ T	T , °K	C_p , кал (г·атом·град)	S_T^0 , э. е.	$H^0 - H_T^0$ T	$G^0 - H_T^0$ T
1	0,0010	0,0005	0,0005	—	240	6,23	12,94	5,158	7,788
2	0,0036	0,0018	0,0014	0,0005	250	6,25	13,20	5,201	8,000
3	0,0097	0,0044	0,0031	0,0012	260	6,27	13,45	5,242	8,204
4	0,0210	0,0086	0,0062	0,0024	270	6,30	13,68	5,281	8,403
5	0,0380	0,0151	0,0109	0,0042	273,15	6,30	13,75	5,292	8,464
6	0,066	0,0244	0,0177	0,0066	280	6,33	13,91	5,317	8,596
7	0,110	0,0377	0,0277	0,0100	290	6,36	14,13	5,353	8,783
8	0,170	0,0562	0,0418	0,0144	298,15	6,39	14,31	5,381	8,932
9	0,249	0,0806	0,0603	0,0202	300	6,39	14,35	5,387	8,965
10	0,349	0,1119	0,0842	0,0277	310	6,42	14,56	5,420	9,142
15	1,087	0,382	0,288	0,095	320	6,46	14,77	5,452	9,315
20	1,938	0,810	0,595	0,216	330	6,50	14,96	5,483	9,483
25	2,710	1,32	0,940	0,383	340	6,54	15,16	5,514	9,647
30	3,344	1,87	1,288	0,705	350	6,58	15,35	5,543	9,808
35	3,855	2,43	1,619	0,809	400	6,83	16,22	5,67	10,55
40	4,245	2,97	1,922	1,046	450	7,07	17,04	5,81	11,23
45	4,541	3,48	2,197	1,289	500	7,23	17,79	5,95	11,85
50	4,785	3,98	2,443	1,534	550	7,34	18,49	6,07	12,42
55	4,971	4,44	2,665	1,778	553,15	7,34	18,53	6,08	12,45
60	5,134	4,88	2,864	2,019	553,15	6,77	18,58	6,13	12,45
65	5,261	5,30	3,043	2,255	600	6,95	19,14	6,18	12,95
70	5,363	5,69	3,205	2,487	650	7,11	19,70	6,25	13,45
75	5,449	6,07	3,352	2,714	700	7,25	20,23	6,31	13,92
80	5,535	6,42	3,486	2,935	750	7,36	20,74	6,38	14,35
85	5,612	6,76	3,609	3,150	800	7,45	21,21	6,45	14,77
90	5,644	7,08	3,721	3,360	850	7,51	21,67	6,51	15,16
95	5,700	7,39	3,825	3,564	900	7,54	22,10	6,56	15,54
100	5,739	7,68	3,919	3,762	950	7,55	22,50	6,61	15,89
110	5,813	8,23	4,088	4,145	1000	7,53	22,89	6,66	16,23
120	5,872	8,74	4,234	4,508	1033,15	7,50	23,14	6,68	16,45
130	5,927	9,21	4,362	4,852	1033,15	8,63	23,54	7,09	16,45
140	5,970	9,66	4,476	5,180	1050	8,63	23,68	7,12	16,56
150	6,004	10,07	4,576	5,493	1097,15	8,63	24,06	7,18	16,88
160	6,035	10,46	4,667	5,791	1097,15	8,79	25,73	8,85	16,88
170	6,066	10,82	4,748	6,077	1100	8,79	25,75	8,85	16,90
180	6,095	11,17	4,822	6,351	1150	8,79	26,14	8,85	17,29
190	6,119	11,50	4,890	6,613	1200	8,79	26,52	8,85	17,67
200	6,142	11,82	4,952	6,866	1250	8,79	26,88	8,84	18,03
210	6,164	12,12	5,009	7,109	1300	8,79	27,22	8,84	18,38
220	6,188	12,40	5,062	7,343	1350	8,79	27,55	8,84	18,71
230	6,21	12,68	5,112	7,570	1373,15	8,79	27,70	8,84	18,86

Ниже 4,2° К были использованы измерения теплоемкости Yb, проведенные Лоунасмая [91], а выше 350° К — данные Берга по теплоемкости.¹

Значения теплоемкости Yb при 3—25° К опубликованы в работах Лоунасмая [87] и [101]. Металлический образец подвергали спектрографическому и химическому анализам [91]. Опытные данные по C_p иттербия приведены в табл. 39 [87].

Таблица 39

ТЕПЛОЕМКОСТЬ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ИТТЕРБИЯ, кал/(моль·град)

T, °K	C_p	T, °K	C_p	T, °K	C_p	T, °K	C_p
<i>Серия 1</i>		8,0601	0,180	22,971	2,372	8,0164	0,187
3,4044	0,011	8,6029	0,222	24,529	2,628	8,6470	0,225
3,0991	0,013	9,2106	0,274	<i>Серия 2</i>		9,3027	0,282
3,4044	0,018	9,8435	0,335	3,2484	0,012	9,9860	0,351
3,7519	0,022	10,489	0,405	3,5769	0,015	10,720	0,432
4,0818	0,028	11,174	0,487	3,9137	0,020	11,510	0,530
4,4013	0,034	11,900	0,583	4,2401	0,025	12,401	0,653
4,7255	0,042	12,700	0,694	4,5600	0,031	13,401	0,799
5,0668	0,052	13,631	0,835	4,8895	0,038	14,573	0,982
5,4362	0,065	14,760	1,013	5,2489	0,047	16,127	1,235
5,8416	0,081	16,060	1,225	5,6415	0,058	17,947	1,540
6,2622	0,099	17,453	1,457	6,0590	0,073	19,766	1,858
6,6791	0,121	18,840	1,694	6,4919	0,090	21,340	2,106
7,1036	0,147	20,168	1,915	6,9452	0,112	22,606	2,310
7,5616		21,522	2,134	7,4449	0,140	23,871	2,519

Они хорошо согласуются с результатами работы [91] в диапазоне от 3 до 4° К; лишь при температуре выше 3,8° К значения C_p по работе [91], на 1% ниже значения C_p в работе [87]. Герстейн с сотрудниками [116] измерял теплоемкость Yb между 15 и 300° К. Их данные в интервале 15—25° К на 2—3% завышены по сравнению со значениями C_p , определенными Лоунасмая [87].

Опытные данные по теплоемкости металлического лютетия при 0,4—4° К приведены в работе [117].

Теплоемкость лютетия была измерена между 3 и 25° К Калбертом², чьи результаты согласуются с данными Лоунасмая [117] в интервале температур от 3 до 4° К. Значения теплоемкости лютетия представлены в табл. 40.

¹ Berg J. R. High Temperature Thermodynamic Properties of Some of the Rare Earths. Unpublished Ph. D. thesis. Library, Iowa State University of Science and Technology. Ames Iowa.

² Culbert H. V. (private communication), см. [90].

Таблица 40

ТЕПЛОЕМКОСТЬ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ЛЮТЕЦИЯ, кал/(моль·град)

T, °K	C_p	T, °K	C_p	T, °K	C_p	T, °K	C_p	T, °K	C_p
3	0,009	6	0,030	9	0,083	14	0,327	20	0,883
4	0,014	7	0,043	10	0,115	16	0,485	22	1,110
5	0,021	8	0,060	12	0,203	18	0,673	24	1,355

Теплоемкость лютетия измерял Герстейн с сотрудниками [118] при 6—300° К. В работе был использован адиабатический калориметр конструкции Веструма. Примеси определяли до и после опыта масс-спектрометрическим, газовым и химическими анализами. Чистота образца 99,94% (по массе). Опытные значения C_p даны в табл. 41 и 42 [118].

Таблица 41

ТЕПЛОЕМКОСТЬ ЛЮТЕЦИЯ, кал/(моль·град)

T, °K	C_p	T, °K	C_p	T, °K	C_p	T, °K	C_p
1	2	3	4	5	6	7	8
<i>Серия 1</i>		<i>Серия 4</i>		34,692	2,612	32,775	2,392
81,420	5,093	5,841	0,047	37,641	2,894	36,403	2,777
89,115	5,263	6,333	0,038	40,390	3,145	40,578	3,155
97,048	5,387	7,619	0,051	43,810	3,418	45,551	3,552
105,914	5,495	9,222	0,088	46,910	3,657	<i>Серия 7</i>	
115,482	5,614	10,918	0,148	50,361	3,891	80,774	5,160
125,558	5,707	12,632	0,241	54,145	4,099	88,426	5,239
<i>Серия 2</i>		14,331	0,362	57,661	4,295	97,045	5,385
52,620	4,018	16,073	0,505	<i>Серия 6</i>		109,426	5,542
57,039	4,259	18,087	0,698	5,912	0,026	119,553	5,655
61,639	4,462	20,297	0,938	7,087	0,038	129,626	5,741
66,765	4,665	22,845	1,231	8,572	0,068	139,461	5,808
72,385	4,849	25,843	1,594	10,027	0,113	150,321	5,880
<i>Серия 3</i>		29,171	1,986	11,630	0,183	162,167	5,932
55,423	4,178	<i>Серия 5</i>		13,301	0,284	174,691	5,973
59,601	4,376	12,434	0,241	14,777	0,390	187,410	6,016
64,228	4,572	14,684	0,400	15,985	0,502	200,016	6,076
69,247	4,751	17,478	0,651	17,252	0,618	213,207	6,116
75,206	4,933	19,873	0,896	18,880	0,782	<i>Серия 8</i>	
80,712	5,069	23,851	1,350	20,981	1,017	233,817	6,212
		28,012	1,854	23,497	1,312	247,021	6,209
		31,552	2,257	26,339	1,659		
				29,443	2,017		

Продолжение табл. 41

1	2	3	4	5	6	7	8
260,208	6,221	147,504	5,865	281,268	6,281	Серия 12	
273,884	6,281	157,282	5,925	Серия 11		186,471	6,054
288,150	6,326	168,139	5,977	92,196	5,304	199,134	6,087
302,337	6,384	Серия 10		108,703	5,528	212,697	6,121
Серия 9		180,019	6,030	120,442	5,664	226,252	6,166
85,436	5,184	192,446	6,066	130,167	5,748	242,007	6,202
94,407	5,344	205,647	6,102	142,206	5,836	258,771	6,252
102,364	5,454	219,836	6,140	152,755	5,903	273,295	6,272
112,367	5,574	235,015	6,185	162,378	5,934	287,774	6,319
124,752	5,698	251,334	6,228	173,796	5,989	301,758	6,329
136,658	5,796	266,597	6,262				

Таблица 42

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ЛЮТЕЦИЯ

T, °K	C_p , кал/(г·атом·град)	S_T^0 , э. е.	$(H_T^0 - H_0^0)/T$	$-(G_T^0 - H_0^0)/T$
6	0,0248	0,0100	0,0069	0,0031
10	0,112	0,0392	0,0284	0,0108
15	0,413	0,132	0,0987	0,0333
20	0,905	0,316	0,236	0,0800
30	2,09	0,905	0,656	0,249
40	3,11	1,652	1,147	0,505
50	3,86	2,433	1,619	0,813
60	4,40	3,186	2,040	1,146
70	4,78	3,896	2,406	1,490
80	5,06	4,553	2,722	1,831
90	5,27	5,162	2,994	2,168
100	5,44	5,726	3,229	2,495
120	5,65	6,737	3,616	3,121
140	5,82	7,621	3,919	3,702
160	5,94	8,406	4,165	4,241
180	6,02	9,110	4,366	4,744
200	6,09	9,749	4,536	5,212
220	6,14	10,33	4,679	5,651
240	6,20	10,87	4,804	6,066
260	6,25	11,36	4,913	6,447
273,15	6,28	11,67	4,978	6,692
280	6,29	11,83	5,009	6,821
298,15	6,34	12,22	5,088	7,139
300	6,34	12,26	5,097	7,170

Значения сглаженных функций согласуются в пределах 1% с опубликованными ранее данными Дженнингса и др. [120] (табл. 43).

Таблица 43

ТЕПЛОЕМКОСТЬ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ЛЮТЕЦИЯ, кал/(г·атом·град)

T, °K	C_p	T, °K	C_p	T, °K	C_p	T, °K	C_p
5	0,0299	60	4,33	160	5,970	273,15	6,371
10	0,117	70	4,72	180	6,080	280	6,385
15	0,400	80	5,019	200	6,170	298,15	6,423
20	0,876	90	5,250	220	6,227	300	6,430
30	2,026	100	5,400	240	6,280	320	6,468
40	3,040	120	5,660	260	6,340	340	6,500
50	3,79	140	5,840				

Теплоемкость C_p поликристаллического образца скандия измеряли Флотов и Осборн [121, 122] в интервале температур от 0,9 до 23° K. Ниже 4° K результаты согласуются с имеющимися данными, за исключением небольшой аномальной добавки к теплоемкости, обусловленной малой магнитной примесью. Теплоемкость ниже 4,8° K с поправкой на влияние примеси описывается формулой $C_p = \gamma T + (12R\pi^4/5)(T/\theta)^3$, где $\gamma = 2,5478 \cdot 10^{-3}$ кал/(г·атом·град²) и $\theta = 359,5 \pm 4,2^\circ$ K. Авторы приводят таблицы сглаженных значений C_p и термодинамических функций скандия между 5 и 298,15° K.

Монтгомери и Пеллс [123] измеряли теплоемкости скандия при низких температурах 1,7—4,2° K. Примесями были окись иттрия и 0,1% Ta. Результаты двух независимых исследований отличались между собой на 1% и были представлены в виде графика зависимости C_p/T от T^2 . Теплоемкость скандия между 0,15 и 3° K определял Лайнем с сотрудниками [124].

Теплоемкость металлического иттрия измерена в интервале температур 5—340° K Дженнингсом, Миллером и Спеддингом [120]. Данные авторов приведены в табл. 44.

Таблица 44

ТЕПЛОЕМКОСТЬ ИТТРИЯ, кал/(г·атом·град)

T, °K	C_p	T, °K	C_p	T, °K	C_p	T, °K	C_p
5	0,014	60	3,54	160	5,74	273,16	6,27
10	0,055	70	4,02	180	5,89	280	6,29
15	0,189	80	4,40	200	6,00	298,16	6,34
20	0,452	90	4,72	220	6,09	300	6,35
30	1,26	100	4,95	240	6,17	320	6,40
40	2,14	120	5,30	260	6,23	340	6,44
50	2,91	140	5,54				

Исходя из модели электронного газа Гупты и Дайала для гексагональных металлов, Гупта [125] вычислял теплоемкость иттрия. Величины $\theta(T)$, полученные из рассчитанных значений теплоемкости, удовлетворительно согласуются с опытными данными; различие не превышает 6%.

Пользуясь методом термической устойчивости (термический коэффициент устойчивости равен T/C_p), Семенченко и Бадря [126] обрабатывали экспериментальные данные по теплоемкости при низких температурах для всех р. з. м., кроме прометия.

Полученные результаты показали, что все наблюдаемые фазовые переходы в р. з. м. относятся к закритическому типу. Экспериментальные значения C_p были позаимствованы в основном у Лоунасмая.

Высокотемпературные теплоемкости р. з. м.

Церий, неодим, самарий были исследованы Спеддингом, Мак-Кеоуном и Дааном [8] (табл. 45, 46 и 47). Данные по теплоемкости празеодима получены Спеддингом, Дааном и Дженнингсом¹.

Таблица 45

ТЕПЛОЕМКОСТЬ ЦЕРИЯ, кал/(г·атом·град)

$T, ^\circ\text{K}$	C_p	$T, ^\circ\text{K}$	C_p	$T, ^\circ\text{K}$	C_p	$T, ^\circ\text{K}$	C_p
298,15	6,44	600	7,46	950	8,90	1100	9,35
300	6,45	650	7,65	1000	9,14	1150	9,35
350	6,60	700	7,84	1003,15	9,15	1200	9,35
400	6,75	750	8,04	1003,15	9,05	1250	9,35
450	6,92	800	8,25	1050	9,05	1300	9,35
500	7,20	850	8,46	1077,15	9,05	1350	9,35
550	7,27	900	8,68	1077,15	9,35	1373,5	9,35

Таблица 46

ТЕПЛОЕМКОСТЬ НЕОДИМА, кал/(г·атом·град)

$T, ^\circ\text{K}$	C_p	$T, ^\circ\text{K}$	C_p	$T, ^\circ\text{K}$	C_p	$T, ^\circ\text{K}$	C_p
298,15	6,57	600	7,67	950	9,68	1200	10,65
300	6,58	650	7,90	1000	10,03	1250	10,65
350	6,72	700	8,16	1050	10,04	1297,15	10,65
400	6,87	750	8,43	1100	10,78	1297,15	11,66
450	7,05	800	8,72	1135,15	11,06	1300	11,66
500	7,24	850	9,02	1135,15	10,65	1350	11,66
550	7,44	900	9,34	1150	10,65	1373,15	11,66

¹ Spedding F. H., Daane A. H., Jennings L. D., AEC, Rept. ISC — 1049, 1958.

Таблица 47

ТЕПЛОЕМКОСТЬ САМАРИЯ, кал/(г·атом·град)

$T, ^\circ\text{K}$	C_p	$T, ^\circ\text{K}$	C_p	$T, ^\circ\text{K}$	C_p	$T, ^\circ\text{K}$	C_p
298,15	6,76	600	9,60	950	10,86	1200	11,22
300	6,80	650	9,84	1000	10,99	1250	11,22
350	7,56	700	10,05	1050	11,11	1300	11,22
400	8,15	750	10,25	1100	11,22	1345,15	11,22
450	8,62	800	10,42	1150	11,33	1345,15	14,04
500	9,00	850	10,58	1190,15	11,41	1350	14,04
550	9,32	900	10,73	1190,15	11,22	1398,15	14,04

Использованный в работе [8] церий содержал следующие примеси, %: $\leq 0,05$ Ca; $\leq 0,01$ La; $\leq 0,02$ Si.

Определение теплоемкости неодима [8] проведено на образце, содержащем следующие примеси, %: $\leq 0,1$ Ca; $\leq 0,01$ Fe; $\leq 0,04$ Pr; $\leq 0,03$ Sm; $\leq 0,02$ Si; $\leq 0,02$ Ta.

Самарий [8] содержал следующие примеси, %: $\leq 0,05$ Ca; $\leq 0,2$ Eu; $\sim 0,01$ Fe; $\leq 0,01$ La; $\leq 0,01$ Mg; $\leq 0,01$ Si.

Сводка данных для указанных трех р. з. э., а также оценочные данные для других р. з. э., скандия и иттрия приводятся в форме коэффициентов для уравнений $C_p = A + Bt + Ct^2$ ($t, ^\circ\text{C}$) в табл. 48 [14].

Таблица 48

ТЕПЛОЕМКОСТЬ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ, СКАНДИЙ И ИТРИЙ

Элемент	A	B·10 ³	C·10 ⁶	Интервал температур, $^\circ\text{C}$	Примечание
1	2	3	4	5	6
α -La	6,27	2,6	—	0—310	Оценочные [14]
β -La	6,45	3,00	—	310—864	
γ -La	10,30	—	—	864—920	
α -Ce	6,37	2,95	1,19	0—730	Экспериментальные [127]
γ -Ce	9,05	—	—	730—806	
α -Pr	6,38	2,86	2,19	0—792	Экспериментальные **
β -Pr	9,19	—	—	792—935	
α -Nd	6,52	2,49	3,26	0—862	Экспериментальные [8]
β -Nd	10,65	—	—	862—1024	
Pm	6,50	2,5	—	0—1035	Оценочные [14]
α -Sm	11,80	0,955	*	0—917	
β -Sm	11,02	—	—	917—1060	

Продолжение табл. 48

1	2	3	4	5	6
Eu	6,20	4,0	—	0—826	Оценочные [14]
α -Gd	9,633	-49,68	260,0	30—120	
α -Gd	6,63	2,3	—	30—1264	
β -Gd	10,30	—	—	1264—1312	
α -Tb	6,70	2,3	—	0—1326	
β -Tb	10,30	—	—	1326—1364	
Dy	6,72	2,2	—	0—1380	
Ho	6,45	2,2	—	0—1500	
Er	6,66	2,2	—	0—1525	
Tm	6,50	2,1	—	0—1600	
α -Yb	6,32	4,0	—	0—798	
β -Yb	10,30	—	—	798—824	
Lu	6,23	2,0	—	0—1675	
α -Sc	6,00	1,1	—	0—1575	
Y	6,13	1,5	—	0—1552	

* Член Ct^2 для самария заменен выражением $(-1,51 \cdot 10^3)/t + 2273,2$. ** S p e d - d i n g F. H., Daane A. H., Jennings L. D. AEC, Rept. ISC — 1049, 1958.

§ 4. ЭНТАЛЬПИЯ, ЭНТРОПИЯ И ПРИВЕДЕННЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ

Термодинамические функции р. з. м., скандия и иттрия при температурах до 350° К

Температурные зависимости энтальпии, энтропии и приведенного потенциала Φ металлических лантана, церия, празеодима и неодима, по данным Паркинсона с сотрудниками [41], измерявших теплоемкость этих элементов при низких температурах, приведены в табл. 49—52, а функции самария, вычисленные по данным Дженнингса и соавторов [150], даны в табл. 53.

Таблица 49

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ЛАНТАНА

T, °К	$H_T - H_0$, кал/г-атом	S_T°	$-(G_T^\circ - H_0^\circ)/T$
		кал/(г-атом·град)	
1	2	3	4
4,37	0,041	0,0125	0,0031
5	0,059	0,0163	0,0045
10	0,659	0,092	0,026
20	9,0	0,629	0,179
30	30,7	1,49	0,47
40	63,5	2,43	0,90

Продолжение табл. 49

1	2	3	4
50	150	4,17	1,67
80	252	5,63	2,48
100	361	6,86	3,25
120	475	7,91	3,95
140	591	8,82	4,95
160	709	9,64	5,21
180	830	10,36	5,70
298	1569	—	—
300 *	1582 *	13,64 *	8,46 *

* Экстраполировано.

Таблица 50

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ЦЕРИЯ

T, °К	$H_T - H_0$, кал/г-атом	S_T°	$-(G_T^\circ - H_0^\circ)/T$
		кал/(г-атом·град)	
15	12,44	1,333	0,50
20	19,60	1,74	0,76
30	44,0	3,17	1,70
40	77,3	4,21	2,28
60	177	6,14	3,19
80	284	7,81	4,26
100	409	9,21	5,12
120	537	10,39	5,92
140	669	11,41	6,63
160	861	12,30	6,92
180	934	13,09	7,90
200 *	1069 *	13,81 *	8,46 *
298	1742	—	—
300 *	1754 *	16,68 *	9,17 *

* Экстраполировано.

Таблица 51
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ПРАЗЕОДИМА

T, °K	$H_T - H_0$, кал/г-атом	S_T°	$-(G_T^\circ - H_0^\circ)/T$
		кал/(г-атом·град)	
2,5	0,0156	0,0083	0,0021
5	0,199	0,0555	0,015
7	0,759	0,149	0,041
10	2,88	0,398	0,110
20	23,4	1,74	0,67
30	65,8	3,44	0,91
40	121,6	5,01	1,95
60	243	7,49	3,44
80	368	9,30	4,70
100	492	10,69	5,77
120	616	11,84	6,04
140	742	12,84	7,54
160	868	13,68	8,26
180	930	14,07	8,91
298	1697	—	—
300 *	1708 *	17,49 *	11,80 *

* Экстраполировано.

Таблица 52
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ НЕОДИМА

T, °K	$H_T - H_0$, кал/г-атом	S_T°	$-(G_T^\circ - H_0^\circ)/T$
		кал/(г-атом·град)	
2	0,07	0,047	0,012
4	0,79	0,287	0,085
6	2,66	0,66	0,22
10	8,10	1,2	0,39
20	26,6	2,51	1,18
30	55,4	3,65	2,14
40	94,2	4,77	2,40
60	191	6,8	3,65
80	309	8,51	4,65
100	431	9,91	5,60
120	558	11,08	6,25
140	689	12,10	7,18
160	821	13,10	7,97
180	957	13,81	8,50
298	1804	—	—
300 *	1817 *	17,54 *	11,48 *

* Экстраполировано.

Таблица 53
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ САМАРИЯ, кал/(г-атом·град)

T, °K	S_T°	$(H_T^\circ - H_0^\circ)/T$	$-(G_T^\circ - H_0^\circ)/T$	T, °K	S_T°	$(H_T^\circ - H_0^\circ)/T$	$-(G_T^\circ - H_0^\circ)/T$
20	1,315	0,893	0,422	220	14,586	5,819	8,767
40	3,349	1,990	1,359	240	15,162	5,886	9,276
60	5,503	3,119	2,385	260	15,703	5,953	9,750
80	7,508	4,090	3,419	273,15	16,041	5,996	10,045
100	9,375	4,950	4,425	280	16,212	6,018	10,193
120	10,730	5,353	5,377	298,15	16,651	6,078	10,573
140	11,698	5,486	6,212	300	16,695	6,084	10,611
160	12,538	5,587	6,951	320	17,156	6,151	11,006
180	13,287	5,672	7,614	340	17,598	6,217	11,381
200	13,964	5,748	8,216	360	18,022	6,284	11,738

Значения приведенной энтальпии, энтропии и приведенного потенциала Φ' при различных низких и невысоких температурах даны в таблицах для металлических европия (табл. 23), гадолиния (табл. 54), тербия (табл. 55), диспрозия (табл. 56), гольмия (табл. 57), эрбия (табл. 58), тулия (табл. 59), лютеция (табл. 60) и иттрия (табл. 61). Эти значения вычисляли различные авторы по данным для низкотемпературной теплоемкости этих металлов.

Таблица 54
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ГАДОЛИНИЯ [141],
кал/(г-атом·град)

T, °K	S_T°	$(H_T^\circ - H_0^\circ)/T$	$-(G_T^\circ - H_0^\circ)/T$	T, °K	S_T°	$(H_T^\circ - H_0^\circ)/T$	$-(G_T^\circ - H_0^\circ)/T$
15	0,155	0,116	0,039	250	13,820	6,545	7,275
50	2,797	1,875	0,922	293,16	15,610	7,246	8,364
100	6,880	3,948	2,932	298,16	15,774	7,284	8,490
150	9,867	5,098	4,769	300	15,828	7,293	8,535
200	11,770	5,878	5,892	360	17,238	7,364	9,874

Таблица 55

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ТЕРБИЯ [96], кал/(г-атом-град)

$T, ^\circ K$	S_T°	$(H_T^\circ - H_0^\circ)/T$	$-(G_T^\circ - H_0^\circ)/T$	$T, ^\circ K$	S_T°	$(H_T^\circ - H_0^\circ)/T$	$-(G_T^\circ - H_0^\circ)/T$
15	0,158	0,112	0,046	200	13,688	6,688	7,000
20	0,370	0,272	0,098	220	14,863	7,203	7,660
40	2,059	1,442	0,617	240	15,931	7,620	8,311
60	4,083	2,646	1,437	260	16,540	7,618	8,922
80	5,928	3,594	2,334	273,15	16,893	7,596	9,297
100	7,546	4,328	3,218	280	17,068	7,583	9,485
120	8,973	4,912	4,061	298,15	17,505	7,545	9,960
140	10,260	5,404	4,856	300	17,548	7,541	10,007
160	11,449	5,841	5,608	350	18,607	7,444	11,163
180	12,578	6,258	6,320				

Таблица 56

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ДИСПРОЗИЯ [102], кал/(г-атом-град)

$T, ^\circ K$	S_T°	$(H_T^\circ - H_0^\circ)/T$	$-(G_T^\circ - H_0^\circ)/T$	$T, ^\circ K$	S_T°	$(H_T^\circ - H_0^\circ)/T$	$-(G_T^\circ - H_0^\circ)/T$
15	0,200	0,150	0,050	180	14,402	7,261	7,141
20	0,466	0,348	0,118	200	15,165	7,259	7,906
40	2,412	1,670	0,742	220	15,820	7,224	8,596
60	4,610	2,941	1,669	240	16,409	7,186	9,223
80	6,608	3,950	2,658	260	16,948	7,150	9,798
100	8,457	4,815	3,642	273,15	17,279	7,130	10,149
120	10,048	5,469	4,579	280	17,445	7,120	10,325
140	11,536	6,068	5,468	298,15	17,868± ±0,12	7,096	10,772
160	12,990	6,673	6,317	300	17,909	7,093	10,816

Таблица 57

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ГОЛЬМИЯ [108], кал/(г-атом-град)

$T, ^\circ K$	S_T°	$(H_T^\circ - H_0^\circ)/T$	$-(G_T^\circ - H_0^\circ)/T$	$T, ^\circ K$	S_T°	$(H_T^\circ - H_0^\circ)/T$	$-(G_T^\circ - H_0^\circ)/T$
15	0,52	0,408	0,11	180	10,74	6,431	8,31
20	1,12	0,838	0,23	200	15,41	6,419	8,99
40	3,57	2,253	1,31	220	16,03	6,413	9,62
60	5,90	3,446	2,45	240	16,57	6,411	10,15
80	8,03	4,438	3,59	260	17,08	6,411	10,57
100	10,01	5,312	4,79	273,16	17,40	6,412	10,98
120	11,76	6,047	5,65	298,16	17,97	6,416	11,55
140	13,15	6,459	6,64	300	18,00	6,417	11,59
160	14,00	6,446	7,55				

Таблица 58

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ЭРБИЯ [152], кал/(г-атом-град)

$T, ^\circ K$	S_T°	$(H_T^\circ - H_0^\circ)/T$	$-(G_T^\circ - H_0^\circ)/T$	$T, ^\circ K$	S_T°	$(H_T^\circ - H_0^\circ)/T$	$-(G_T^\circ - H_0^\circ)/T$
15	0,533	0,400	0,133	200	14,849	5,617	9,232
25	2,128	1,506	0,622	250	16,306	5,785	10,521
40	4,371	2,706	1,665	273,16	16,892	5,856	11,036
60	7,023	3,988	3,035	298,16	17,48±	5,914±	11,56±
80	9,130	4,804	4,326		±0,15	±0,060	±0,12
100	10,582	5,123	5,459	300	17,520	5,918	11,602
150	13,030	5,407	7,623	320	17,955	5,946	11,991

Таблица 59

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ТУЛИЯ [82], кал/(г-атом-град)

$T, ^\circ K$	S_T°	$(H_T^\circ - H_0^\circ)/T$	$-(G_T^\circ - H_0^\circ)/T$	$T, ^\circ K$	S_T°	$(H_T^\circ - H_0^\circ)/T$	$-(G_T^\circ - H_0^\circ)/T$
1	2	3	4	1	2	3	4
2	0,00239	0,0018	0,00072	16	0,392	0,2970	0,0947
4	0,0098	0,0067	0,0031	18	0,573	0,4351	0,138
6	0,0232	0,0157	0,0074	20	0,794	0,6014	0,192
8	0,0481	0,0340	0,0141	25	1,486	1,107	0,374
10	0,0866	0,0622	0,0244	30	2,322	1,689	0,633
12	0,153	0,1130	0,0397	35	3,229	2,290	0,939
14	0,252	0,1890	0,0629	40	4,167	2,883	1,289

Продолжение табл. 59

1	2	3	4	1	2	3	4
45	5,108	3,450	1,657	155	13,231	5,515	7,717
50	6,032	3,983	2,048	160	13,428	5,537	7,892
51	6,214	4,086	2,128	165	13,620	5,576	8,062
52	6,395	4,186	2,209	170	13,807	5,578	8,229
53	6,576	4,286	2,289	175	13,989	5,599	8,391
54	6,755	4,384	2,370	180	14,167	5,618	8,548
54,5	6,844	4,433	2,411	185	14,340	5,637	8,703
55	6,933	4,481	2,452	190	14,504	5,655	8,854
55,5	7,017	4,527	2,490	195	14,673	5,673	9,001
56	7,101	4,560	2,533	200	14,834	5,689	9,144
56,5	7,170	4,596	2,574	210	15,144	5,721	9,423
57	7,223	4,609	2,615	220	15,439	5,750	9,689
58	7,326	4,631	2,695	230	15,722	5,777	9,946
59	7,425	4,651	2,774	240	15,994	5,802	10,192
60	7,522	4,669	2,852	250	16,255	5,826	10,429
65	7,987	4,757	3,230	260	16,506	5,848	10,658
70	8,420	4,835	3,585	270	16,749	5,869	10,879
75	8,826	4,905	3,921	273,15	16,823	5,876	10,947
80	9,208	4,968	4,240	280	16,483	5,889	11,093
85	9,569	5,027	4,543	290	17,209	5,909	11,300
90	9,912	5,081	4,832	298,15	17,388	5,924	11,464
95	10,238	5,130	5,108	300	17,428	5,927	11,501
100	10,547	5,175	5,372	310	17,640	5,945	11,696
110	11,125	5,255	5,869	320	17,846	5,961	11,885
120	11,655	5,325	6,330	330	18,046	5,978	12,069
130	12,145	5,387	6,758	340	18,241	5,995	12,247
140	12,601	5,442	7,159	350	18,430	6,009	12,421
150	13,028	5,492	7,536	360	18,613	6,023	12,590

Термодинамические функции лутеция [120], кал/(г·атом·град)

T, °K	S_T°	$(H_T^\circ - H_0^\circ)/T$	$-(G_T^\circ - H_0^\circ)/T$	T, °K	S_T°	$(H_T^\circ - H_0^\circ)/T$	$-(G_T^\circ - H_0^\circ)/T$
5	0,015	0,0086	0,0065	140	7,537	3,888	3,649
10	0,0538	0,0346	0,0191	160	8,325	4,140	4,185
15	0,145	0,102	0,0435	180	9,035	4,350	4,685
20	0,322	0,238	0,0883	200	9,629	4,528	5,151
30	0,896	0,639	0,2567	220	10,272	4,679	5,592
40	1,625	1,119	0,506	240	10,816	4,811	6,005
50	2,386	1,582	0,804	260	11,321	4,926	6,395
60	3,127	1,988	1,130	273,15	11,634	4,875	6,640
70	3,826	2,360	1,466	280	12,793	5,029	6,764
80	4,477	2,674	1,802	298,15	12,195	5,112	7,083
90	5,081	2,948	2,133	300	12,235	5,120	7,114
100	5,643	3,186	2,457	320	12,650	5,204	7,447
120	6,651	3,578	3,074	340	13,044	5,279	7,765

Таблица 61

Термодинамические функции иттрия [120], кал/(г·атом·град)

T, °K	S_T°	$(H_T^\circ - H_0^\circ)/T$	$-(G_T^\circ - H_0^\circ)/T$	T, °K	S_T°	$(H_T^\circ - H_0^\circ)/T$	$-(G_T^\circ - H_0^\circ)/T$
5	0,015	0,0062	0,009	140	6,110	3,3648	2,745
10	0,036	0,0194	0,0165	160	6,862	3,6495	3,213
15	0,077	0,0471	0,0299	180	7,547	3,8847	3,657
20	0,166	0,1139	0,0519	200	8,174	4,096	4,080
30	0,494	0,3538	0,1397	220	8,750	4,273	4,477
40	0,986	0,6918	0,2940	240	9,283	4,428	4,856
50	1,545	1,0619	0,4878	260	9,780	4,564	5,215
60	2,142	1,4270	0,7148	273,15	10,088	4,646	5,441
70	2,726	1,7653	0,9614	280	10,244	4,686	5,558
80	3,221	2,0727	1,218	298,15	10,540	4,786	5,854
90	3,829	2,3500	1,479	300	10,680	4,795	5,895
100	4,339	2,5986	1,740	320	11,091	4,894	6,198
120	5,276	3,0218	2,254	340	11,480	4,983	6,497

Для гадолиния вычисленные значения $H_{298}^\circ - H_0^\circ$, $(H_{298,15}^\circ - H_0^\circ)/T$, $-(G_{298,15}^\circ - H_0^\circ)/T$ соответственно равны 2172 кал/г·атом [31], 7,304 [138] и 8,963 кал/(г·атом·град) [138]. Согласно Герстейну с сотрудниками [89], вторая величина равна 6,419 кал/(г·атом·град).

Для диспрозия и эрбия изменения энтальпии $H_{298}^\circ - H_0^\circ$ составляют соответственно 2116 [44] и 1703 кал/г·атом [43].

По данным Герстейна и соавторов [115, 118], для иттербия $(H_{298}^\circ - H_0^\circ)/T$ равно 5,38 и для лутеция 21,29 кал/(г·атом·град). Величина $-(G_{298}^\circ - H_0^\circ)/T$ для лутеция равна 29,87 кал/(г·атом·град) [118].

Стандартная энтропия S_{298}° . Величины, вычисленные разными авторами по данным для низкотемпературной теплоемкости, а также оценочные значения этой величины, приведены в табл. 62.

Таблица 62

СТАНДАРТНЫЕ ЭНТРОПИИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ,
СКАНДИЯ, ИТРИЯ

Элемент	S_{298}° кал/(г-атом-град)	Автор	Год	Литератур- ный источник
α -La	13,60	Паркинсон и др.	1951	[41]
γ -Ce	16,64			
α -Pr	17,45			
Nd	17,50			
Pm ¹⁴⁶	17,25			
Sm	16,32	Скочдополь и др.	1955	[152]
α -Sm	16,65			
Eu	17,00	Дженнингс и др.	1959	[150]
	18,59	Сталл, Синке	1947	[43]
		Герстейн и др.	1967	[89]
	15,774	Гриффель и др.	1954	[44]
	15,77	Хениг	1967	[64]
α -Gd	16,267	Елинек и др.	1966	[95]
	16,267	Деннисон и др.	1966	[139]
		Дженнингс и др.	1957	[96]
α -Tb	17,505	Гриффель и др.	1956	[102]
Dy	17,868	Скочдополь и др.	1955	[152]
Ho	17,81			
	17,97	Герстейн и др.	1957	[108]
Er	17,47	Скочдополь и др.	1955	[152]
Tm	17,10			
	17,39	Дженнингс и др.	1961	[82]
Yb	14,31	Герстейн и др.	1964	[115]
Lu	11,79 (300 °K)	Скочдополь и др.	1955	[152]
	12,25			
		Дженнингс и Спеддинг	1957	*1
Sc	9,0	Брюер	1950	*2
Y	11,00	Келли		*3
	10,65	Дженнингс и др.		[120]

* Jennings L. D., Spedding F. H., AEC, Rept. ISC — 976, 1957. Цитируется по работе [14]. *2 Brewer L., Paper 3. NNS 4 — 19B, L. L. Quill, N. N., 1950. *3 Частное сообщение авторам [43].

Энтропия агрегатных превращений. Энтропия испарения жидкого церия равна 27,1 кал/(г-атом-град) [53]. Акерман с соавторами [55] вычислил из данных по давлению пара энтропию испарения жидкого церия, которая оказалась равной $25,17 \pm 0,13$ э. е. при 2000° К. Она удовлетворительно совпадает с величиной $25,00 \pm 0,15$ э. е., рассчитанной из абсолютной энтропии.

Энтропия возгонки самария, гадолиния, диспрозия, эрбия и иттербия соответственно равны 20,7 [51]; 42,0; 31,6 [52]; 18,4 и 25,6 кал/(г-атом-град) [51].

Термодинамические функции р. з. м., скандия и иттрия при температурах выше 350° К

Значения приведенной энтальпии, энтропии и приведенного потенциала Φ'' при различных высоких температурах для металлического церия, неодима и самария, вычисленные Спеддингом и др. [8] на основе их данных по высокотемпературной теплоемкости указанных металлов, приведены в табл. 63—65.

Таблица 63
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ЦЕРИЯ, кал/(г-атом-град)

T, °K	S_T°	$(H_T^{\circ} - H_{298}^{\circ})/T$	$-(G_T^{\circ} - H_{298}^{\circ})/T$	T, °K	S_T°	$(H_T^{\circ} - H_{298}^{\circ})/T$	$-(G_T^{\circ} - H_{298}^{\circ})/T$
298,15	18,12	0,0	18,12	950	26,65	5,207	21,44
300	18,16	0,040	18,12	1000	27,11	5,398	21,71
350	19,16	0,966	18,19	1003,15	27,14	5,409	21,73
400	20,06	1,680	18,38	1003,15	27,84	6,107	21,73
450	20,85	2,253	18,61	1050	28,25	6,238	22,01
500	21,60	2,729	18,87	1077,15	28,45	6,309	22,17
550	22,29	3,134	19,16	1077,15	29,63	7,458	22,17
600	22,93	3,487	19,44	1100	29,83	7,497	22,33
650	23,53	3,739	19,73	1150	30,24	7,577	22,66
700	24,10	4,081	20,02	1200	30,64	7,651	22,99
750	24,65	4,338	20,31	1250	31,02	7,719	23,30
800	25,18	4,576	20,60	1300	31,39	7,781	23,61
850	25,68	4,798	20,88	1350	31,74	7,839	23,90
900	25,74	5,008	20,16	1373,15	31,90	7,865	24,03

Таблица 64
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ НЕОДИМА, кал/(г-атом-град)

T, °K	S_T°	$(H_T^{\circ} - H_{298}^{\circ})/T$	$-(G_T^{\circ} - H_{298}^{\circ})/T$	T, °K	S_T°	$(H_T^{\circ} - H_{298}^{\circ})/T$	$-(G_T^{\circ} - H_{298}^{\circ})/T$
1	2	3	4	1	2	3	4
298,15	17,50	0,0	17,50	500	21,04	2,778	18,26
300	17,54	0,041	17,50	550	21,74	3,193	18,55
350	18,56	0,984	17,58	600	22,40	3,556	18,84
400	19,47	1,710	17,76	650	23,02	3,882	19,14
450	20,29	2,294	18,00	700	23,62	4,178	19,44

Продолжение табл. 64

1	2	3	4	1	2	3	4
750	24,19	4,452	19,74	1135,15	28,79	6,854	21,94
800	24,74	4,710	20,03	1150	28,93	6,905	22,02
850	25,28	4,954	20,33	1200	29,38	7,061	22,32
900	25,81	5,189	20,62	1250	29,82	7,205	22,61
950	26,32	5,416	20,90	1297,15	30,21	7,330	22,88
1000	26,82	5,638	21,18	1297,15	31,52	8,644	22,88
1050	27,32	5,856	21,46	1300	31,55	8,651	22,90
1100	27,84	6,071	21,74	1350	31,99	8,763	23,23
1135,15	28,16	6,221	21,94	1373,15	32,18	8,812	23,37

Таблица 65

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ САМАРИЯ, кал/(г·атом·град)

$T, ^\circ K$	S_T°	$(H_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$	$-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$	$T, ^\circ K$	S_T°	$(H_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$	$-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$
298,15	16,64	0,0	16,64	950	27,16	6,487	20,67
300	16,68	0,042	16,64	1000	27,72	6,709	21,01
350	17,79	1,064	16,73	1050	28,26	6,916	21,34
400	18,84	1,914	16,93	1100	28,78	7,109	21,67
450	19,83	2,634	17,20	1150	29,28	7,290	21,99
500	20,76	3,252	17,51	1190,15	29,67	7,428	22,24
550	21,63	3,790	17,84	1190,15	30,30	8,055	22,24
600	22,45	4,263	18,19	1200	30,39	8,079	22,31
650	23,23	4,683	18,55	1250	30,85	8,204	22,65
700	23,97	5,059	18,91	1300	31,29	8,320	22,97
750	24,67	5,399	19,27	1345,15	31,67	8,417	23,25
800	25,34	5,707	19,63	1345,15	33,20	9,350	23,25
850	25,97	5,989	19,98	1350	33,25	9,964	23,29
900	26,58	6,348	20,33	1398,15	33,74	10,105	23,63

Деннисон с сотрудниками [139] калориметрически измерил энтальпии скандия, гадолиния, тербия, диспрозия, гольмия, эрбия, тулия и лютеция от $0^\circ C$ до температур их плавления. Вычислен ряд термодинамических функций. Через интервал 100° были табулированы значения $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ и $(H_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$.

В табл. 66—91 приведены расчетные величины энтальпии, энтропии и функции Φ'' р. з. э., заимствованные из справочника Сталла и Синке [43, 140]. Данные для церия, неодима и самария из этого справочника можно сравнить с функциями названных металлов, вычисленных Спеддингом и др. [8] из опытных теплоемкостей.

Естественно, результатам работы [8] следует отдать предпочтение. Однако данные Сталла и Синке вычислены до более высоких температур и могут служить для ориентировки.

Для некоторых р. з. э. в справочнике Сталла и Синке [43] приведены таблицы термодинамических функций элементов в состоянии одноатомного идеального газа. Функции образования из стандартного состояния вычисляли для изотермического процесса: $Me(\text{конд.}) \leftrightarrow Me(\text{газ})$. Стандартные состояния $Me(\text{конд.})$ определяли следующим образом: от комнатной температуры до точки плавления при давлении 1 ат стандартное состояние — кристаллическая фаза при заданной температуре. При нескольких полиморфных формах за стандартное состояние принимали форму, равновесную при данной температуре. От точки плавления до нормальной точки кипения — жидкость, выше нормальной точки кипения стандартное состояние — одноатомный идеальный газ.

Величины ΔH° и ΔG° для одноатомного газа в таблицах Сталла и Синке до нормальной точки плавления (кипения) являются соответственно изменением энтальпии и изобарного потенциала при возгонке (или испарении), $\lg K_p$ — десятичный логарифм равновесного давления пара. Пунктирной линией в таблицах разделены температурные области существования твердой, жидкой и газообразной фаз.

Данные из таблиц Сталла и Синке [43, 140] приведены последовательно для каждого элемента в конденсированном состоянии, а также для идеального одноатомного газа некоторых элементов (табл. 66—91).

Таблица 66

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ЛАНТАНА [43]

$T, ^\circ K$	C_p , кал/(г·атом·град)	$H_T^\circ - H_{298}^\circ$, кал/г·атом	S_T° , кал/(г·атом·град)	$-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ кал/(г·атом·град)
1	2	3	4	5
298	6,65	0	13,60	13,60
300	6,65	12	13,64	13,60
400	6,81	685	15,57	13,86
500	6,97	1 370	17,11	14,37
600	7,13	2 080	18,40	14,94
700	7,29	2 800	19,51	15,51
800	7,45	3 540	20,49	16,07
900	7,61	4 290	21,38	16,62
1000	7,77	5 060	22,19	17,13
1100	7,93	5 840	22,94	17,64
1200	8,00	9 380	25,94	18,13
1300	8,00	10 180	26,58	18,75
1400	8,00	10 980	27,17	19,33

Продолжение табл. 65

1	2	3	4	5
1500	8,00	11 780	27,73	19,88
1600	8,00	12 580	28,24	20,38
1700	8,00	13 380	28,73	20,86
1800	8,00	14 180	29,18	21,31
1900	8,00	14 980	29,62	21,74
2000	8,00	15 780	30,03	22,14
2100	8,00	16 580	30,42	22,53
2200	8,00	17 380	30,79	22,89
2300	8,00	18 180	31,15	23,25
2400	8,00	18 980	31,49	23,59
2500	8,00	19 780	31,81	23,90
2600	8,00	20 580	32,13	24,22
2700	8,00	21 380	32,43	24,52
2800	8,00	22 180	32,72	24,80
2900	8,00	22 980	33,00	25,08
3000	8,00	23 780	33,27	25,35

Таблица 67

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ЛАНТАНА В СОСТОЯНИИ
ОДНОАТОМНОГО ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА [43]

T, °K	C _p , кал/(г·атом·град)	H _T [°] - H ₂₉₈ [°] , кал/г·атом	S _T [°] , кал/(г·атом·град)	-(G _T [°] - H ₂₉₈ [°])/T, кал/(г·атом·град)	Образование из стандарт- ного состояния		
					ΔH°	ΔG°	lg K _p
					кал/г·атом		
1	2	3	4	5	6	7	8
298	5,44	0	43,56	43,56	99 600	90 667	-66,463
300	5,45	10	43,60	43,57	99 598	90 610	-66,014
400	5,89	578	45,23	43,79	99 493	87 629	-47,882
500	6,22	1 185	46,58	44,21	99 415	84 680	-37,016
600	6,46	1 819	47,74	44,71	99 339	81 735	-29,774
700	6,67	2 475	48,75	45,22	99 275	78 807	-24,606
800	6,87	3 152	49,65	45,71	99 212	75 884	-20,732
900	7,07	3 849	50,47	46,20	99 159	72 978	-17,722
1000	7,25	4 566	51,23	46,67	99 106	70 066	-15,314
1100	7,39	5 298	51,92	47,11	99 058	67 180	-13,348
.....							
1200	7,50	6 043	52,57	47,54	96 263	64 307	-11,712
1300	7,57	6 796	53,18	47,96	96 216	61 636	-10,362
1400	7,62	7 556	53,74	48,35	96 176	58 978	-9,207
1500	7,64	8 319	54,27	48,73	96 139	56 929	-8,207
1600	7,66	9 084	54,76	49,09	96 104	53 672	-7,331
1700	7,66	9 850	55,22	49,43	96 070	51 037	-6,561

Продолжение табл. 67

1	2	3	4	5	6	7	8
1800	7,66	10 616	55,66	49,77	96 036	48 372	-5,872
1900	7,65	11 382	56,08	50,09	96 002	45 728	-5,259
2000	7,65	12 147	56,47	50,40	95 967	43 087	-4,708
2100	7,64	12 911	56,84	50,70	95 931	40 440	-4,209
2200	7,64	13 675	57,20	50,99	95 895	37 793	-3,754
2300	7,64	14 439	57,54	51,27	95 859	35 162	-3,341
2400	7,64	15 203	57,86	51,53	95 823	32 535	-2,962
2500	7,64	15 967	58,17	51,79	95 787	29 887	-2,612
2600	7,65	16 732	58,47	52,04	95 752	27 268	-2,292
2700	7,66	17 498	58,76	52,28	95 718	24 627	-1,993
2800	7,67	18 264	59,04	52,52	95 684	21 988	-1,716
2900	7,69	19 032	59,31	52,75	95 652	19 353	-1,458
3000	7,70	19 802	59,57	52,97	95 622	16 722	-1,218

Таблица 68

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ЦЕРИЯ [43]

T, °K	C _p , кал/(г·атом·град)	H _T [°] - H ₂₉₈ [°] , кал/г·атом	S _T [°] , кал/(г·атом·град)	-(G _T [°] - H ₂₉₈ [°])/T, кал/(г·атом·град)
298	6,89	0	16,64	16,64
300	6,90	12	16,68	16,64
400	7,30	722	18,72	16,92
500	7,70	1 472	20,39	17,45
600	8,10	2 262	21,83	18,06
700	8,50	3 092	23,11	18,70
800	8,90	3 962	24,27	19,32
900	9,30	4 872	25,34	19,93
1000	9,70	5 822	26,34	20,52
1100	8,00	9 170	29,48	21,15
1200	8,00	9 970	30,13	21,38
1300	8,00	10 770	30,82	22,54
1400	8,00	11 570	31,41	23,15
1500	8,00	12 370	31,96	23,72
1600	8,00	13 170	32,48	24,25
1700	8,00	13 970	32,97	24,76
1800	8,00	14 770	33,47	25,22
1900	8,00	15 570	33,86	25,67
2000	8,00	16 370	34,27	26,09
2100	8,00	17 170	34,66	26,49
2200	8,00	17 970	35,03	26,87
2300	8,00	18 770	35,38	27,22
2400	8,00	19 570	35,72	27,57
2500	8,00	20 370	36,05	27,91
2600	8,00	21 170	36,36	28,22
2700	8,00	21 970	36,67	28,54
2800	8,00	22 770	36,96	28,83
2900	8,00	23 570	37,24	29,12
3000	8,00	24 370	37,51	29,39

Таблица 69

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ПРАЗЕОДИМА [43]

$T, ^\circ\text{K}$	C_p кал/(г·атом·град)	$H_T^\circ - H_{298}^\circ$ кал/г·атом	S_T° кал/(г·атом·град)	$-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ кал/(г·атом·град)
298	6,45	0	17,45	17,45
300	6,46	11	17,49	17,46
400	6,78	670	19,39	17,72
500	7,10	1 370	20,94	18,20
600	7,42	2 090	22,26	18,78
700	7,74	2 850	23,43	19,36
800	8,06	3 640	24,48	19,93
900	8,38	4 460	25,45	20,50
1000	8,70	5 320	26,35	21,03
1100	8,00	6 500	27,47	21,57
1200	8,00	7 300	28,16	22,08
1300	8,00	8 100	30,79	24,56
1400	8,00	8 900	31,39	25,04
1500	8,00	9 700	31,94	25,48
1600	8,00	10 500	32,46	25,90
1700	8,00	11 300	32,94	26,30
1800	8,00	12 100	33,40	26,68
1900	8,00	12 900	33,83	27,05
2000	8,00	13 700	34,24	27,39
2100	8,00	14 500	34,63	27,73
2200	8,00	15 300	35,00	28,05
2300	8,00	16 100	35,36	28,36
2400	8,00	16 900	35,70	28,66
2500	8,00	17 700	36,03	28,95
2600	8,00	18 500	36,34	29,23
2700	8,00	19 300	36,64	29,50
2800	8,00	20 100	36,93	29,76
2900	8,00	20 900	37,21	30,01
3000	8,00	21 700	37,48	30,25

Таблица 70

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ НЕОДИМА [43]

$T, ^\circ\text{K}$	C_p кал/(г·атом·град)	$H_T^\circ - H_{298}^\circ$ кал/г·атом	S_T° кал/(г·атом·град)	$-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ кал/(г·атом·град)
1	2	3	4	5
298	7,20	0	17,50	17,50
300	7,21	13	17,54	17,50
400	7,75	761	19,69	17,79
500	8,28	1 563	21,48	18,36
600	8,81	2 417	23,03	19,01

Продолжение табл. 70

1	2	3	4	5
700	9,35	3 325	24,43	19,68
800	9,88	4 287	25,72	20,37
900	10,42	5 302	26,91	21,02
1000	10,95	6 370	28,04	21,67
1100	11,49	7 492	29,10	22,29
1200	8,00	8 780	30,23	22,02
1300	8,00	12 180	32,87	23,51
1400	8,00	12 980	33,47	24,20
1500	8,00	13 780	34,02	24,84
1600	8,00	14 580	34,53	25,42
1700	8,00	15 380	35,02	25,98
1800	8,00	16 180	35,48	26,50
1900	8,00	16 980	35,91	26,98
2000	8,00	17 780	36,32	27,43
2100	8,00	18 580	36,71	27,87
2200	8,00	19 380	37,08	28,28
2300	8,00	20 180	37,44	28,67
2400	8,00	20 980	37,78	29,04
2500	8,00	21 780	38,10	29,39
2600	8,00	22 580	38,42	29,74
2700	8,00	23 380	38,72	30,07
2800	8,00	24 180	39,01	30,38
2900	8,00	24 980	39,29	30,68
3000	8,00	25 780	39,56	30,97

Таблица 71

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ НЕОДИМА В СОСТОЯНИИ
ОДНОАТОМНОГО ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА [43]

T, °K	C _p , кал/(г·атом·град)	H _T [°] - H ₂₉₈ [°] , кал/г·атом	S _T [°] , кал/(г·атом·град)	— (G _T [°] - H ₂₉₈ [°])/T, кал/(г·атом·град)	Образование из стандартного состояния		
					ΔH [°]	ΔG [°]	lg K _p
1	2	3	4	5	6	7	8
298	5,28	0	45,24	45,24	76 800	68 529	—50,235
300	5,29	10	45,28	45,25	76 797	68 475	—49,888
400	5,67	558	46,85	45,46	76 597	65 733	—35,917
500	6,02	1 143	48,15	45,87	76 380	63 045	—27,558
600	6,28	1 758	49,28	46,35	76 141	60 391	—21,999
700	6,48	2 397	50,26	46,84	75 872	57 791	—18,044
800	6,63	3 054	51,14	47,33	75 567	55 231	—15,089

Продолжение табл. 71

1	2	3	4	5	6	7	8
900	6,74	3 723	51,93	47,80	75 221	52 703	—12,798
1000	6,82	4 401	52,64	48,24	74 831	50 231	—10,978
1100	6,87	5 086	53,29	48,67	64 394	47 785	—9,494
1200	6,90	5 774	53,89	49,08	73 794	45 402	—8,269
1300	6,91	6 465	54,44	49,47	71 085	43 044	—7,236
1400	6,90	7 155	54,96	49,85	70 975	40 889	—6,388
1500	6,87	7 843	55,43	50,21	70 863	38 748	—5,645
1600	6,83	8 528	55,87	50,54	70 748	36 604	—4,999
1700	6,79	9 210	56,29	50,88	70 630	34 471	—4,431
1800	6,74	9 886	56,67	51,18	70 506	32 364	—3,929
1900	6,68	10 557	57,03	51,48	70 377	30 249	—3,479
2000	6,62	11 222	57,38	51,77	70 242	28 122	—3,072
2100	6,56	11 881	57,70	52,05	70 101	26 022	—2,708
2200	6,50	12 533	58,00	52,31	69 953	23 929	—2,377
2300	6,44	13 180	58,29	52,56	69 800	21 845	—2,075
2400	6,38	13 821	58,56	52,81	69 641	19 769	—1,800
2500	6,32	14 456	58,82	53,04	69 476	17 676	—1,545
2600	6,27	15 086	59,07	53,27	69 306	15 616	—1,312
2700	6,22	15 711	59,30	53,49	69 131	13 565	—1,097
2800	6,18	16 331	59,53	53,70	68 951	11 495	—0,897
2900	6,14	16 947	59,75	53,91	68 767	9 433	—0,710
3000	6,10	17 559	59,95	54,10	68 579	7 499	—0,939

Таблица 72
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ПРОМЕТИЯ [43]

$T, ^\circ K$	C_p кал/(г-атом-град)	$H_T^\circ - H_{298}^\circ$ кал/г-атом	S_T° кал/(г-атом-град)	$-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ кал/(г-атом-град)
1	2	3	4	5
298	6,50	0	17,21	17,21
300	6,50	12	17,25	17,21
400	6,75	670	19,15	17,48
500	7,00	1 360	20,69	17,97
600	7,25	2 070	21,98	18,53
700	7,50	2 810	23,12	19,11
800	7,75	3 570	24,14	19,68
900	8,00	4 360	25,07	20,23
1000	8,25	5 170	25,92	20,75
1100	8,50	6 010	26,72	21,26
1200	8,75	6 870	27,47	21,75
1300	8,00	10 760	30,49	22,22
1400	8,00	11 560	31,08	22,83
1500	8,00	12 360	31,64	23,40

Продолжение табл. 72

1	2	3	4	5
1600	8,00	13 160	32,15	23,93
1700	8,00	13 960	32,64	24,43
1800	8,00	14 760	33,09	24,89
1900	8,00	15 560	33,53	25,35
2000	8,00	16 360	33,94	25,76
2100	8,00	17 160	34,33	26,16
2200	8,00	17 960	34,70	26,54
2300	8,00	18 760	35,05	26,90
2400	8,00	19 560	35,40	27,25
2500	8,00	20 360	35,72	27,58
2600	8,00	21 160	36,04	27,91
2700	8,00	21 960	36,34	28,21
2800	8,00	22 760	36,63	28,61
2900	8,00	23 560	36,71	28,59
3000	8,00	24 360	36,98	28,86

Таблица 73

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ САМАРИЯ [43]

$T, ^\circ K$	C_p кал/(г-атом-град)	$H_T^\circ - H_{298}^\circ$ кал/г-атом	S_T° кал/(г-атом-град)	$-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ кал/(г-атом-град)
1	2	3	4	5
298	6,49	0	16,28	16,28
300	6,50	11	16,32	16,29
400	6,78	678	18,23	16,55
500	7,06	1 370	19,77	17,03
600	7,34	2 090	21,08	17,60
700	7,62	2 835	22,23	18,18
800	7,90	3 610	23,27	18,76
900	8,18	4 415	24,22	19,32
1000	8,46	5 250	25,09	19,84
1100	8,74	6 110	25,91	20,36
1200	8,00	7 350	26,98	20,86
1300	8,00	8 150	27,62	21,36
1400	8,00	11 600	30,21	21,93
1500	8,00	12 400	30,76	22,50
1600	8,00	13 200	31,28	23,03
1700	8,00	14 000	31,76	23,53
1800	8,00	14 800	32,22	24,00
1900	6,39	61 340	57,04	24,76
2000	6,31	61 970	57,36	26,38

Продолжение табл. 73

1	2	3	4	5
2100	6,24	62 600	57,67	27,87
2200	6,18	63 220	57,96	29,23
2300	6,13	63 830	58,23	30,48
2400	6,09	64 440	58,49	31,64
2500	6,06	65 050	58,74	32,72
2600	6,04	65 660	58,98	33,73
2700	6,04	66 260	59,20	34,66
2800	6,04	66 860	59,42	35,55
2900	6,05	67 470	59,64	36,38
3000	6,08	68 080	59,84	37,15

Таблица 74

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ САМАРИЯ В СОСТОЯНИИ
ОДНОАТОМНОГО ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА [43]

T, °K	C _p , кал/(г·атом·град)	H _T [°] — H ₂₉₈ [°] , кал/г·атом	S _T [°] , кал/(г·атом·град)	— (G _T [°] — H ₂₉₈ [°])/T, кал/(г·атом·град)	Образование из стандарт- ного состояния		
					ΔH°	ΔG°	lg K _p
1	2	3	4	5	6	7	8
298	7,25	0	43,72	43,72	50 000	41 819	—30,655
300	7,25	14	43,77	43,73	50 003	41 768	—30,430
400	7,28	740	45,86	44,01	50 065	39 013	—21,317
500	7,33	1 471	47,49	44,45	50 101	36 241	—15,842
600	7,37	2 205	48,83	45,16	50 115	33 465	—12,190
700	7,40	2 944	49,97	45,77	50 109	30 691	—9,582
800	7,40	3 684	50,95	46,35	50 074	27 930	—7,630
900	7,37	4 423	51,82	46,91	50 008	25 168	—6,112
1000	7,32	5 157	52,60	47,45	49 907	22 397	—4,895
1100	7,24	5 885	53,29	47,94	49 775	19 657	—3,905
1200	7,14	6 605	53,92	48,42	49 255	16 927	—3,083
1300	7,04	7 314	54,49	48,87	49 164	14 233	—2,392
1400	6,92	8 012	55,00	49,28	46 412	11 706	—1,827
1500	6,81	8 698	55,48	49,69	46 298	9 218	—1,343
1600	6,69	9 373	55,91	50,06	46 173	6 765	—0,924
1700	6,59	10 037	56,31	50,41	46 037	4 302	—0,553
1800	6,49	10 691	56,69	50,76	45 891	1 845	—0,224
1900	6,39	11 335	57,04	51,08	0	0	0
2000	6,31	11 970	57,36	51,38	0	0	0
2100	6,24	12 597	57,67	51,68	0	0	0

Продолжение табл. 74

1	2	3	4	5	6	7	8
2200	6,18	13 218	57,96	51,96	0	0	0
2300	6,13	13 834	58,23	52,22	0	0	0
2400	6,09	14 444	58,49	52,48	0	0	0
2500	6,06	15 052	58,74	52,72	0	0	0
2600	6,04	15 657	58,98	52,96	0	0	0
2700	6,04	16 260	59,20	53,18	0	0	0
2800	6,04	16 864	59,42	53,40	0	0	0
2900	6,05	17 469	59,64	53,62	0	0	0
3000	6,08	18 075	59,84	53,82	0	0	0

Таблица 75

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ЕВРОПИЯ [43]

T, °K	C _p , кал/(г·атом·град)	H _T [°] - H ₂₉₈ [°] , кал/г·атом	S _T [°] , кал/(г·атом·град)	-(G _T [°] - H ₂₉₈ [°])/T, кал/(г·атом·град)
298	6,40	0	17,00	17,00
300	6,40	12	17,04	17,00
400	6,60	660	18,91	17,26
500	6,80	1 330	20,40	17,74
600	7,00	2 020	21,66	18,30
700	7,20	2 730	22,76	18,86
800	7,40	3 460	23,73	19,41
900	7,60	4 210	24,62	19,95
1000	7,80	4 980	25,43	20,45
1100	8,00	8 270	28,45	20,94
1200	8,00	9 070	29,15	21,60
1300	8,00	9 870	29,79	22,20
1400	8,00	10 670	30,38	22,76
1500	8,00	11 470	30,93	23,29
1600	8,00	12 270	31,45	23,79
1700	8,00	13 070	31,94	24,26
1800	5,02	50 670	54,04	25,89
1900	5,05	51 170	54,31	27,38
2000	5,10	51 680	54,57	28,73
2100	5,16	52 190	54,82	29,97
2200	5,24	52 710	55,06	31,11
2300	5,34	53 240	55,29	32,15
2400	5,46	53 780	55,52	33,12
2500	5,61	54 330	55,75	34,02
2600	5,78	54 900	55,97	34,86
2700	5,98	55 490	56,20	35,65
2800	6,21	56 100	56,42	36,39
2900	6,46	56 730	56,64	37,08
3000	6,74	57 390	56,86	37,73

Таблица 76
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ЕВРОПИЯ В СОСТОЯНИИ
ОДНОАТОМНОГО ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА [43]

T, °K	C _p , кал/(г·атом·град)	H _T ⁰ - H ₂₉₈ ⁰ , кал/г·атом	S _T ⁰ , кал/(г·атом·град)	-(G _T ⁰ - H ₂₉₈ ⁰)/T, кал/(г·атом·град)	Образование из стандарт- ного состояния		
					ΔH°	ΔG°	lg K _p
					кал/г·атом		
298	4,97	0	45,10	45,10	43 200	34 821	-25,525
400	4,97	506	46,56	45,30	43 046	31 986	-17,477
500	4,97	1 003	47,76	45,67	42 873	29 238	-12,780
600	4,97	1 500	48,57	46,07	42 680	26 534	-9,665
700	4,97	1 996	49,34	46,49	42 466	23 860	-7,450
800	4,97	2 493	50,00	46,89	42 233	21 217	-5,796
900	4,97	2 990	50,59	47,27	41 980	18 607	-4,818
1000	4,97	3 487	51,11	47,63	41 707	16 027	-3,503
1100	4,97	3 984	51,58	47,96	38 914	13 471	-2,676
1200	4,97	4 480	52,02	48,29	38 610	11 166	-2,033
1300	4,97	4 977	52,41	48,59	38 307	8 901	-1,496
1400	4,97	5 474	52,78	48,87	38 004	6 644	-1,037
1500	4,98	5 972	53,13	49,15	37 702	4 402	-0,641
1600	4,98	6 470	53,45	49,41	37 400	2 200	-0,300
1700	5,00	6 969	53,75	49,66	37 099	22	-0,002
1800	5,02	7 469	54,04	49,90	0	0	0
1900	5,05	7 973	54,31	50,12	0	0	0
2000	5,10	8 480	54,57	50,33	0	0	0
2100	5,16	8 992	54,82	50,54	0	0	0
2200	5,24	9 512	55,06	50,74	0	0	0
2300	5,34	10 040	55,29	50,93	0	0	0
2400	5,46	10 580	55,52	51,12	0	0	0
2500	5,61	11 133	55,76	51,30	0	0	0
2600	5,78	11 702	55,97	51,47	0	0	0
2700	5,98	12 290	56,20	51,65	0	0	0
2800	6,21	12 900	56,42	51,82	0	0	0
2900	6,46	13 534	56,64	51,98	0	0	0
3000	6,74	14 194	56,86	52,13	0	0	0

Таблица 77
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ГАДОЛИНИЯ [43]

T, °K	C _p , кал/(г-атом-град)	H _T ⁰ - H ₂₉₈ ⁰ , кал/г-атом	S _T ⁰ , кал/(г-атом-град)	-(G _T ⁰ - H ₂₉₈ ⁰)/T, кал/(г-атом-град)
298	8,72	0	15,77	15,77
300	8,67	16	15,83	15,78
400	7,00	780	18,06	16,11
500	7,17	1 480	19,60	16,64
600	7,33	2 200	20,92	17,26
700	7,50	2 940	22,07	17,87
800	7,67	3 700	23,08	18,46
900	7,83	4 480	23,99	19,02
1000	8,00	5 270	24,83	19,56
1100	8,17	6 080	25,60	20,08
1200	8,33	6 900	26,31	20,56
1300	8,50	7 740	26,99	21,04
1400	8,67	8 600	27,62	21,48
1500	8,84	9 460	28,23	21,91
1600	8,00	14 070	31,11	22,32
1700	8,00	14 870	31,60	22,86
1800	8,00	15 670	32,06	23,36
1900	8,00	16 470	32,49	23,83
2000	8,00	17 270	32,90	24,27
2100	8,00	18 070	33,29	24,69
2200	8,00	18 870	33,66	25,09
2300	8,00	19 670	34,02	25,47
2400	8,00	20 470	34,36	25,84
2500	8,00	21 270	34,68	26,18
2600	8,00	22 070	35,00	26,52
2700	8,00	22 870	35,30	26,83
2800	8,00	23 670	35,59	27,14
2900	8,00	24 470	35,87	27,44
3000	8,00	25 270	36,14	27,72

Таблица 78
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ГАДОЛИНИЯ В СОСТОЯНИИ
ИДЕАЛЬНОГО ОДНОАТОМНОГО ГАЗА [43]

T, °K	C _p , кал/(г-атом-град)	H _T [°] - H ₂₉₈ [°] , кал/г-атом	S _T [°] , кал/(г-атом-град)	-(G _T [°] - H ₂₉₈ [°])/T, кал/(г-атом-град)	Образование из стандарт- ного состояния		
					ΔH°	ΔG°	lg K _p
					кал/г-атом		
1	2	3	4	5	6	7	8
298	6,58	0	46,42	46,42	82 500	73 361	—53,777
300	6,58	12	46,46	46,42	82 496	73 307	—53,408
400	6,52	668	48,34	46,67	82 388	70 276	—38,400
500	6,43	1 316	49,79	47,16	82 336	67 241	—29,393
600	6,32	1 953	50,95	47,70	82 253	64 235	—23,399

Продолжение табл. 78

1	2	3	4	5	6	7	8
700	6,20	2 579	51,92	48,24	82 139	61 244	—19,122
800	6,08	3 193	52,74	48,75	81 993	58 265	—15,918
900	5,97	3 795	53,45	49,24	81 815	55 301	—13,429
1000	5,89	4 388	54,07	49,69	81 618	52 378	—11,448
1100	5,83	4 973	54,63	50,11	81 393	49 460	—9,827
1200	5,79	5 554	55,14	50,52	81 154	46 558	—8,480
1300	5,79	6 133	55,60	50,69	80 893	43 700	—7,347
1400	5,81	6 713	56,03	51,24	80 613	40 839	—6,375
1500	5,86	7 296	56,43	51,57	80 316	38 016	—5,539
1600	5,92	7 885	56,81	51,89	76 315	35 195	—4,807
1700	6,01	8 481	57,17	52,19	76 111	32 642	—4,196
1800	6,11	9 081	57,52	52,48	75 917	30 089	—3,653
1900	6,22	9 703	57,85	52,75	75 733	27 549	—3,168
2000	6,33	10 330	58,17	53,01	75 560	25 020	—2,733
2100	6,46	10 970	58,49	53,27	75 400	22 480	—2,339
2200	6,58	11 622	58,79	53,51	75 252	19 966	—1,983
2300	6,71	12 286	59,08	53,74	75 116	17 478	—1,660
2400	6,83	12 963	59,37	53,97	74 993	14 969	—1,363
2500	6,95	13 652	59,65	54,19	74 882	12 457	—1,088
2600	7,07	14 353	59,93	54,41	74 783	9 965	—0,837
2700	7,18	15 066	60,20	54,62	74 696	7 466	—0,604
2800	7,29	15 790	60,46	54,83	74 620	4 984	—0,389
2900	7,39	16 524	60,72	55,03	74 554	2 489	—0,187
3000	7,49	17 260	60,97	55,22	74 498	8	—0,000

Таблица 79

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ТЕРБИЯ [43]

$T, ^\circ\text{K}$	$C_p,$ кал/(г·атом·град)	$H_T^\circ - H_{298}^\circ,$ кал/г·атом	$S_T^\circ,$ кал/(г·атом·град)	$-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T,$ кал/(г·атом·град)
1	2	3	4	5
298	6,54	0	17,46	17,46
300	6,54	12	17,50	17,46
400	6,72	675	19,41	17,73
500	6,90	1 360	20,92	18,20
600	7,08	2 055	22,20	18,78
700	7,26	2 770	23,30	19,35
800	7,44	3 510	24,28	19,90
900	7,62	4 260	25,17	20,44
1000	7,80	5 030	25,98	20,95
1100	7,98	5 820	26,74	21,45
1200	8,16	6 630	27,44	21,92
1300	8,34	7 450	28,10	22,37
1400	8,52	8 300	28,72	22,80

Продолжение табл. 79

1	2	3	4	5
1500	8,70	9 160	29,32	23,22
1600	8,88	10 040	29,88	23,61
1700	8,00	14 830	32,72	24,00
1800	8,00	15 630	33,17	24,49
1900	8,00	16 430	33,61	24,97
2000	8,00	17 230	34,02	25,41
2100	8,00	18 030	34,41	25,83
2200	8,00	18 830	34,78	26,23
2300	8,00	19 630	35,14	26,61
2400	8,00	20 430	35,48	26,97
2500	8,00	21 230	35,80	27,31
2600	8,00	22 030	36,12	27,65
2700	8,00	22 830	36,42	27,97
2800	6,00	93 630	61,71	28,28
2900	6,00	94 230	61,91	29,42
3000	6,00	94 830	62,12	30,51

Таблица 80

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ДИСПРОЗИЯ [43]

$T, ^\circ\text{K}$	$C_p,$ кал/(г·атом·град)	$H_T^\circ - H_{298}^\circ,$ кал/г·атом	$S_T^\circ,$ кал/(г·атом·град)	$-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T,$ кал/(г·атом·град)
1	2	3	4	5
298	6,51	0	17,87	17,87
300	6,51	11	17,91	17,88
400	6,68	670	19,81	18,14
500	6,85	1 350	21,31	18,61
600	7,02	2 040	22,56	19,18
700	7,19	2 750	23,67	19,75
800	7,36	3 480	24,64	20,29
900	7,53	4 220	25,52	20,84
1000	7,70	4 990	26,92	21,33
1100	7,87	5 760	27,06	21,83
1200	8,04	6 560	27,76	22,30
1300	8,21	7 370	28,41	22,75
1400	8,38	8 200	29,02	23,17
1500	8,55	9 050	29,61	23,58
1600	8,72	9 911	30,16	23,97
1700	8,89	10 790	30,70	24,36
1800	8,00	15 760	33,51	24,76
1900	8,00	16 560	33,94	25,23

Продолжение табл. 80

1	2	3	4	5
2000	8,00	17 360	34,36	25,68
2100	8,00	18 160	34,75	26,11
2200	8,00	18 960	35,12	26,51
2300	8,00	19 760	35,47	26,88
2400	8,00	20 560	35,81	27,25
2500	8,00	21 360	36,14	27,60
2600	6,00	87 160	59,53	27,93
2700	6,00	82 760	59,76	29,11
2800	6,00	83 360	59,98	30,21
2900	6,00	83 960	60,19	31,24
3000	6,00	84 560	60,39	32,21

Таблица 81

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ГОЛЬМИЯ [43]

$T, ^\circ K$	C_p кал/(г·атом·град)	$H_T^\circ - H_{298}^\circ$ кал/г·атом	S_T° кал/(г·атом·град)	$-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ кал/(г·атом·град)
1	2	3	4	5
298	6,51	0	17,77	17,77
300	6,51	11	17,81	17,78
400	6,68	670	19,71	18,04
500	6,85	1 350	21,21	18,51
600	7,02	2 040	22,48	19,08
700	7,19	2 750	23,57	19,65
800	7,36	3 480	24,54	20,19
900	7,53	4 220	25,42	20,74
1000	7,70	4 985	26,22	21,24
1100	7,87	5 760	26,96	21,73
1200	8,04	6 560	27,66	22,20
1300	8,21	7 370	28,31	22,65
1400	8,38	8 200	28,92	23,07
1500	8,55	9 050	29,51	23,48
1600	8,72	9 910	30,06	23,87
1700	8,89	10 790	30,60	24,26
1800	8,00	15 760	33,41	24,66
1900	8,00	16 560	33,84	25,13
2000	8,00	17 360	34,26	25,58
2100	8,00	18 160	34,65	26,01
2200	8,00	18 960	56,02	26,41
2300	8,00	19 760	35,37	26,78
2400	8,00	20 560	35,71	27,15

Продолжение табл. 81

1	2	3	4	5
2500	8,00	21 360	36,04	27,50
2600	8,00	22 160	36,35	27,83
2700	6,00	82 760	59,66	29,01
2800	6,00	83 360	59,88	30,11
2900	6,00	83 960	60,09	31,14
3000	6,00	84 560	60,29	32,11

Таблица 82

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ЭРБИЯ [43]

$T, ^\circ K$	C_p кал/(г·атом·град)	$H_T^\circ - H_{298}^\circ$ кал/г·атом	S_T° кал/(г·атом·град)	$-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ кал/(г·атом·град)
298	6,72	0	17,48	17,48
300	6,72	12	17,52	17,48
400	6,87	690	19,47	17,75
500	7,02	1 390	21,02	18,24
600	7,17	2 095	22,32	18,83
700	7,32	2 820	23,43	19,41
800	7,47	3 560	24,42	19,97
900	7,62	4 310	25,31	20,53
1000	7,77	5 080	26,12	21,04
1100	7,92	5 870	26,87	21,54
1200	8,07	6 670	27,56	22,01
1300	8,22	7 480	28,21	22,46
1400	8,37	8 310	28,83	22,90
1500	8,52	9 160	29,41	23,31
1600	8,67	10 020	29,97	23,71
1700	8,82	10 790	30,50	24,10
1800	8,00	15 880	33,29	24,47
1900	8,00	16 680	33,72	24,95
2000	8,00	17 480	34,13	25,39
2100	8,00	18 280	34,52	25,82
2200	8,00	19 080	34,89	26,22
2300	8,00	19 880	35,25	26,61
2400	8,00	20 680	35,59	26,98
2500	8,00	21 480	35,91	27,32
2600	8,00	22 280	36,23	27,67
2700	8,00	23 080	36,53	27,99
2800	8,00	23 880	36,82	28,30
2900	7,00	94 680	61,24	28,60
3000	7,00	95 380	61,47	29,60

Таблица 83
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ТУЛИЯ [43]

$T, ^\circ\text{K}$	C_p , кал/(г·атом·град)	$H_T^\circ - H_{298}^\circ$, кал/г·атом	S_T° , кал/(г·атом·град)	$-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$, кал/(г·атом·град)
298	6,45	0	17,06	17,06
300	6,45	11	17,10	17,07
400	6,60	660	18,97	17,32
500	6,75	1 330	20,46	17,80
600	6,90	2 010	21,71	18,36
700	7,05	2 710	22,78	18,36
800	7,20	3 420	23,73	19,46
900	7,35	4 150	24,59	19,98
1000	7,50	4 890	25,37	20,48
1100	7,69	5 650	26,09	20,96
1200	7,80	6 420	26,77	21,42
1300	7,95	7 210	27,40	21,86
1400	8,10	8 010	27,99	22,27
1500	8,25	8 830	28,56	22,68
1600	8,40	9 660	29,09	23,06
1700	8,55	10 510	29,61	23,41
1800	8,70	11 370	30,10	23,79
1900	8,00	16 650	32,89	24,13
2000	8,00	17 450	33,30	24,58
2100	8,00	18 250	33,69	25,00
2200	8,00	19 050	34,07	25,42
2300	8,00	19 850	34,42	25,79
2400	5,18	71 220	55,83	26,10
2500	5,20	71 740	56,04	27,35
2600	5,23	72 260	56,24	28,45
2700	5,25	72 780	56,44	29,49
2800	5,28	73 310	56,63	30,45
2900	5,30	73 840	56,82	31,36
3000	5,32	74 370	57,00	32,21

Таблица 84
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ИТТЕРБИЯ [43]

$T, ^\circ\text{K}$	C_p , кал/(г·атом·град)	$H_T^\circ - H_{298}^\circ$, кал/г·атом	S_T° , кал/(г·атом·град)	$-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$, кал/(г·атом·град)
1	2	3	4	5
298	6,00	0	15,00	15,00
300	6,00	11	15,04	15,01
400	6,20	620	16,79	15,24
500	6,40	1 250	18,19	15,69
600	6,60	1 900	19,38	16,22
700	6,80	2 570	20,41	16,74

Продолжение табл. 84

1	2	3	4	5
800	7,00	3 260	21,33	17,26
900	7,20	3 970	22,17	17,76
1000	7,40	4 700	22,94	18,24
1100	7,50	7 950	25,94	18,72
1200	7,50	8 700	26,59	19,34
1300	7,50	9 450	27,19	19,93
1400	7,50	10 200	27,75	20,47
1500	7,50	10 950	28,27	20,97
1600	7,50	11 700	28,75	21,44
1700	7,50	12 450	29,20	21,88
1800	7,50	13 200	29,64	22,31
1900	4,87	50 860	50,55	23,79
2000	4,97	51 360	50,81	25,13
2100	4,98	51 850	51,05	26,30
2200	4,98	52 350	51,28	27,49
2300	4,99	52 850	51,50	28,53
2400	5,00	53 350	51,72	29,50
2500	5,01	53 850	51,92	30,38
2600	5,03	54 350	52,12	31,22
2700	5,05	54 860	52,31	32,00
2800	5,08	55 360	52,49	32,72
2900	5,12	55 870	52,67	33,41
3000	5,16	56 390	52,85	34,06

Таблица 85
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ИТТЕРБИЯ В СОСТОЯНИИ
ОДНОАТОМНОГО ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА [43]

$T, ^\circ\text{K}$	$C_p,$ кал/(г·атом·град)	$H_T^\circ - H_{298}^\circ,$ кал/г·атом	$S_T^\circ,$ кал/(г·атом·град)	$-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T,$ кал/(г·атом·град)	Образование из стандартного состояния		
					ΔH°	ΔG°	$\lg K_p$
					кал/г·атом		
1	2	3	4	5	6	7	8
298	4,97	0	41,35	41,35	42 900	35 044	—25,680
300	4,97	9	41,38	41,35	42 898	34 996	—25,496
400	4,97	506	42,81	41,55	42 786	32 378	—17,691
500	4,97	1 003	43,92	41,92	42 653	29 788	—13,021
600	4,97	1 500	44,83	42,33	42 500	27 230	—9,919
700	4,97	1 996	45,59	42,74	42 326	24 700	—7,712

Продолжение табл. 85

1	2	3	4	5	6	7	8
800	4,97	2 493	46,26	43,15	42 133	22 189	—6,062
900	4,97	2 990	46,84	43,52	41 920	19 717	—4,788
1000	4,97	3 487	47,36	43,88	41 687	17 267	—3,774
1100	4,97	3 984	47,84	44,22	38 934	14 844	—2,949
1200	4,97	4 480	48,27	44,54	38 680	12 664	—2,306
1300	4,97	4 977	48,67	44,85	38 427	10 503	—1,765
1400	4,97	5 474	48,04	45,13	38 174	8 368	—1,306
1500	4,97	5 971	49,38	45,40	37 921	6 256	—0,911
1600	4,97	6 468	49,70	45,66	37 668	4 148	—0,566
1700	4,97	6 965	50,00	45,91	37 415	2 055	—0,264
1800	4,97	7 461	50,28	46,14	37 161	9	—0,001
1900	4,97	7 958	50,55	46,37	0	0	0
2000	4,97	8 456	50,81	46,59	0	0	0
2100	4,97	8 953	51,05	46,79	0	0	0
2200	4,98	9 451	51,28	46,99	0	0	0
2300	4,99	9 950	51,50	47,18	0	0	0
2400	5,00	10 449	51,72	47,37	0	0	0
2500	5,01	10 950	51,92	47,54	0	0	0
2600	5,03	11 452	52,12	47,72	0	0	0
2700	5,08	12 463	52,49	48,04	0	0	0
2800	5,12	12 973	52,67	48,20	0	0	0
2900	5,12	12 973	52,85	48,36	0	0	0
3000	5,16	13 486	52,85	48,36	0	0	0

Таблица 86

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ЛЮТЕЦИЯ [43]

$T, ^\circ\text{K}$	$C_p,$ кал/(г·атом·град)	$H_T^\circ - H_{298}^\circ,$ кал/(г·атом)	$S_T^\circ,$ кал/(г·атом·град)	$-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T,$ кал/(г·атом·град)
1	2	3	4	5
298	6,45	0	11,75	11,75
300	6,45	11	11,79	11,76
400	6,60	665	13,66	12,00
500	6,75	1 330	15,15	12,49
600	6,90	2 015	16,40	13,05
700	7,05	2 710	17,47	13,60
800	7,20	3 425	18,42	14,14
900	7,35	4 150	19,28	14,67
1000	7,50	4 890	20,06	15,17
1100	7,65	5 650	20,78	15,65
1200	7,80	6 420	21,46	16,11
1300	7,95	7 210	22,09	16,55
1400	8,10	8 010	22,68	16,96

Продолжение табл. 86

1	2	3	4	5
1500	8,25	8 830	23,25	17,37
1600	8,40	9 660	23,78	17,75
1700	8,55	10 510	24,30	18,12
1800	8,70	11 370	24,79	18,48
1900	8,89	12 250	25,26	18,82
2000	8,00	17 740	28,04	19,17
2100	8,00	18 450	28,41	19,59
2200	8,00	19 340	28,78	19,99
2300	6,07	79 250	55,98	21,53
2400	6,05	79 850	56,24	22,97
2500	6,04	80 460	56,49	24,31
2600	6,02	81 060	56,72	25,55
2700	6,01	81 660	56,95	26,71
2800	6,01	82 260	57,17	27,80
2900	6,00	82 860	57,38	28,81
3000	6,00	83 460	57,58	29,76

Таблица 87

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ЛЮТЕЦИЯ В СОСТОЯНИИ
ОДНОАТОМНОГО ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА [43]

T, °K	C _p , кал/(г·атом·град)	H [°] _T — H [°] ₂₉₈ , кал/г·атом	S [°] _T , кал/(г·атом·град)	— (G [°] _T — H [°] ₂₉₈)/T, кал/(г·атом·град)	Образование из стандарт- ного состояния		
					ΔH°	ΔG°	lg K _p
1	2	3	4	5	6	7	8
298	4,99	0	44,14	44,14	67 200	57 543	—42,181
300	4,99	9	44,17	44,14	67 198	57 484	—41,880
400	5,09	512	45,62	44,34	67 047	54 263	—29,650
500	5,28	1 030	46,77	44,71	66 900	51 090	—22,332
600	5,53	1 570	47,76	45,15	66 755	47 939	—17,463
700	5,77	2 136	48,63	45,58	66 626	44 814	—13,992
800	5,96	2 723	49,41	46,01	66 498	41 706	—11,394
900	6,13	3 329	50,13	46,44	66 379	38 614	—9 377
1000	6,23	3 948	50,78	46,84	66 258	35 538	—7,767
1100	6,29	4 574	51,38	47,23	66 124	32 464	—6,450
1200	6,32	5 205	51,93	47,60	65 985	29 421	—5,358
1300	6,32	5 837	52,43	47,94	65 827	26 385	—4,436
1400	6,31	6 469	52,90	48,28	65 659	23 351	—3,640
1500	6,29	7 100	53,33	48,60	65 470	20 350	—2,965

Продолжение табл. 87

1	2	3	4	5	6	7	8
1600	6,27	7 728	53,74	48,91	65 268	17 332	-2,367
1700	6,24	8 353	54,12	49,21	65 043	14 349	-1,844
1800	6,21	8 976	54,47	49,49	64 806	11 382	-1,381
1900	6,18	9 595	54,81	49,76	64 545	8 400	-0,906
2000	6,15	10 212	55,13	50,03	59 672	5 492	-0,600
2100	6,12	10 825	55,43	50,28	59 485	2 743	-0,285
2200	6,10	11 436	55,71	50,52	59 296	50	-0,004
2300	6,07	12 045	55,98	50,75	0	0	0
2400	6,05	12 651	56,24	50,97	0	0	0
2500	6,04	13 256	56,49	51,19	0	0	0
2600	6,02	13 859	56,72	51,39	0	0	0
2700	6,01	14 461	56,95	51,60	0	0	0
2800	6,01	15 061	57,17	51,80	0	0	0
2900	6,00	15 662	57,38	51,98	0	0	0
3000	6,00	16 262	57,58	52,16	0	0	0

Таблица 88

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ СКАНДИЯ [43]

$T, ^\circ K$	$C_p,$ кал/(г-атом-град)	$H_T^\circ - H_{298}^\circ,$ кал/г-атом	$S_T^\circ,$ кал/(г-атом-град)	$-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T,$ кал/(г-атом-град)
1	2	3	4	5
298	6,01	0	9,00	9,00
300	6,01	11	9,04	9,01
400	6,12	617	10,78	9,24
500	6,23	1 235	12,16	9,69
600	6,33	1 860	13,30	10,20
700	6,44	2 500	14,29	10,72
800	6,55	3 150	15,15	11,22
900	6,66	3 810	15,93	11,70
1000	6,77	4 480	16,64	12,16
1100	6,88	5 170	17,29	12,59
1200	6,99	5 860	17,89	13,01
1300	7,10	6 560	18,46	13,42
1400	7,21	7 280	18,99	13,79
1500	7,32	8 010	19,49	14,15
1600	7,42	8 740	19,96	14,50
1700	8,00	13 350	22,72	14,87
1800	8,00	14 150	23,18	15,32
1900	8,00	14 950	23,61	15,75
2000	8,00	15 750	24,02	16,15
2100	8,00	16 550	24,41	16,53

Продолжение табл. 88

1	2	3	4	5
2200	8,00	17 350	24,79	16,91
2300	8,00	18 150	25,14	17,25
2400	8,00	18 950	25,48	17,39
2500	8,00	19 750	25,81	17,91
2600	8,00	20 550	26,12	18,22
2700	8,00	21 350	26,42	18,52
2800	5,87	94 890	53,19	19,31
2900	6,03	95 490	53,40	20,48
3000	6,21	96 100	53,61	21,58

Таблица 89

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ СКАНДИЯ В СОСТОЯНИИ
ОДНОАТОМНОГО ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА [43]

$T, ^\circ K$	$C_p,$ кал/(г-атом-град)	$H_T^\circ - H_{298}^\circ,$ кал/г-атом	$S_T^\circ,$ кал/(г-атом-град)	$-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T,$ кал/(г-атом-град)	Образование из стандарт- ного состояния		
					ΔH_f°	ΔG_f°	$\lg K_p$
					кал/г-атом		
1	2	3	4	5	6	7	8
298	5,28	0	41,75	41,75	82 000	72 235	-52,951
300	5,28	10	41,78	41,75	81 999	72 177	-52,585
400	5,15	530	43,28	41,96	81 913	68 913	-37,655
500	5,08	1 042	44,42	42,34	81 807	65 677	-28,709
600	5,05	1 548	45,35	42,77	81 686	62 458	-22,752
700	5,03	2 052	46,12	43,19	81 552	59 271	-18,506
800	5,01	2 554	46,79	43,60	81 404	56 092	-15,324
900	5,00	3 055	47,38	43,99	81 245	52 940	-12,856
1000	5,00	3 555	47,91	44,36	81 075	49 805	-10,885
1100	4,99	4 054	48,38	44,70	80 884	46 685	-9,276
1200	4,99	4 553	48,82	45,03	80 693	43 577	-7,937
1300	4,99	5 052	49,22	45,34	80 492	40 504	-6,809
1400	4,99	5 551	49,59	45,63	80 271	37 431	-5,843
1500	4,99	6 050	49,93	45,90	80 040	34 380	-5,009
1600	5,00	6 550	50,25	46,16	79 810	31 346	-4,281
1700	5,01	7 050	50,56	46,42	75 700	28 372	-3,647
1800	5,03	7 553	50,85	46,66	75 403	25 597	-3,107
1900	5,06	8 057	51,12	46,88	75 107	22 838	-2,626
2000	5,10	8 565	51,38	47,10	74 815	20 095	-2,195
2100	5,15	9 078	51,63	47,31	74 528	17 366	-1,807
2200	5,21	9 595	51,87	47,51	74 245	14 669	-1,457

Продолжение табл. 89

1	2	3	4	5	6	7	8
2300	5,28	10 120	52,10	47,70	73 970	11 962	—1,136
2400	5,37	10 652	52,33	47,90	73 702	9 262	—0,843
2500	5,47	11 194	52,55	48,08	73 444	6 594	—0,576
2600	5,59	11 747	52,77	48,26	73 197	3 907	—0,328
2700	5,72	12 312	52,98	48,42	72 962	1 250	—0,101
2800	5,87	12 892	53,19	48,59	0	0	0
2900	6,03	13 487	53,40	48,75	0	0	0
3000	6,21	14 098	53,61	48,92	0	0	0

Таблица 90

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ИТРИЯ [140]

T, °K	C_p , кал/(г·атом·град)	$H_T^\circ - H_{298}^\circ$, кал/г·атом	S_T° , кал/(г·атом·град)	$-(G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$, кал/(г·атом·град)
298	6,01	0	11,0	11,00
300	6,01	11	11,04	11,01
400	6,11	617	12,78	11,24
500	6,21	1 233	14,15	11,69
600	6,31	1 859	15,29	12,20
700	6,41	2 495	16,27	12,71
800	6,52	3 141	17,14	13,22
900	6,62	3 798	17,91	13,69
1000	6,72	4 465	18,61	14,15
1100	6,82	5 142	19,26	14,59
1200	6,92	5 829	19,86	15,01
1300	7,03	6 527	20,41	15,39
1400	7,13	7 235	20,94	15,78
1500	7,23	7 953	21,43	16,13
1600	7,33	8 681	21,90	16,48
1700	7,43	9 419	22,35	16,81
1800	8,00	14 280	25,10	17,17
1900	8,00	15 080	25,53	17,60
2000	8,00	15 880	25,94	18,00
2100	8,00	16 680	26,33	18,39
2200	8,00	17 480	26,70	18,76
2300	8,00	18 280	27,06	19,12
2400	8,00	19 080	27,40	19,45
2500	8,00	19 880	27,72	19,77
2600	8,00	20 680	28,04	20,09
2700	8,00	21 480	28,34	20,39
2800	8,00	22 280	28,63	20,68
2900	8,00	23 080	28,91	20,96
3000	8,00	23 880	29,18	21,22

Таблица 91

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ИТРИЯ В СОСТОЯНИИ
ИДЕАЛЬНОГО ОДНОАТОМНОГО ГАЗА [140]

T, °K	C _p , кал/(г·атом·град)	H [°] _T - H [°] ₂₉₈ , кал/г·атом	S [°] _T , кал/(г·атом·град)	-(G [°] _T - H [°] ₂₉₈); T, кал/(г·атом·град)	Образование из стандарт- ного состояния		
					ΔH [°] _f	ΔG [°] _f	lg K _p
298	6 18	0	42,87	42,87	102 000	92 497	—67,804
300	6,18	11	42,91	42,88	102 000	92 439	—67,347
400	6,04 ₁	625	44,67	43,11	102 008	89 252	—48,769
500	5,83	1 218	46,00	43,57	101 985	86 060	—37,619
600	5,64	1 791	47,04	44,06	101 932	82 882	—30,192
700	5,49	2 347	47,90	44,55	101 852	79 711	—24,888
800	5,39	2 891	48,63	45,02	101 750	76 558	—20,916
900	5,31	3 425	49,26	45,46	101 627	73 412	—17,828
1000	5,25	3 953	49,81	45,86	101 488	70 288	—15,362
1100	5,20	4 476	50,31	46,25	101 334	67 179	—13,348
1200	5,17	4 994	50,76	46,60	101 165	64 085	—11,672
1300	5,14	5 510	51,17	46,94	100 983	60 995	—10,255
1400	5,13	6 023	51,56	47,26	100 788	57 920	—9,042
1500	5,12	6 535	51,91	47,56	100 582	54 862	—7,993
1600	5,12	7 047	52,24	47,84	100 366	51 822	—7,078
1700	5,13	7 559	52,55	48,11	100 140	48 800	—6,273
.....							
1800	5,15	8 074	52,84	48,36	95 794	45 862	—5,568
1900	5,19	8 590	53,12	48,60	95 510	43 089	—4,956
2000	5,24	9 111	53,39	48,84	95 231	40 331	—4,406
2100	5,30	9 638	53,65	49,07	94 958	37 586	—3,911
2200	5,38	10 172	53,90	49,28	94 692	34 852	—3,462
2300	5,47	10 714	54,14	49,49	94 434	32 150	—3,054
2400	5,58	11 267	54,37	49,68	94 187	29 459	—2,682
2500	5,71	11 831	54,60	49,87	93 951	26 751	—2,338
2600	5,86	12 410	54,83	50,06	93 730	24 076	—2,023
2700	6,02	13 004	55,05	50,24	93 524	21 407	—1,732
2800	6,20	13 614	55,27	50,41	93 334	18 742	—1,462
2900	6,39	14 243	55,50	50,59	93 163	16 052	—1,209
3000	6,59	14 892	55,72	50,76	94 012	13 392	—0,975

Ниже указаны источники, использованные в справочнике Сталла и Синке, и в некоторых случаях приводится сравнение с позднейшими данными.

Высокотемпературная теплоемкость твердого и жидкого лантана Сталлом и Синке [43] принято по оценке Келли [154].

Теплоемкость церия при высоких температурах рассчитана по уравнению Келли.

Теплоемкость празеодима оценена авторами [43] экстраполяцией экспериментальных данных до точки перехода 1071° K и темпера-

туры плавления 1208° К. Две последние величины взяты из работы Спеддинга и Даана [40]. Теплоемкость жидкого празеодима тоже оценена авторами [43].

Спеддинг и Миллер¹ измерили теплоемкость неодима в интервале температур 273—573° К и подтвердили уравнение Келли². Теплоемкость неодима выше температуры перехода и величины для жидкого состояния оценены Сталлом и Синке [43]. Термодинамические функции неодима в состоянии одноатомного идеального газа вычислены авторами [43] из спектральных данных Клинкаберга [127] и Шурманса [141].

Теплоемкость прометия оценена Сталлом и Синке [43]. Выбран изотоп прометия с наибольшим периодом полураспада Pm^{145} .

Теплоемкость твердого и жидкого самария при высоких температурах оценена Сталлом и Синке [43]. Термодинамические функции самария в состоянии идеального одноатомного газа вычислены на основе спектральных данных Брикса [142] и Альбертсона [143].

Термодинамические функции европия в состоянии идеального одноатомного газа рассчитаны по спектральным данным, приведенным в справочнике Ландольта—Бернштейна [144]. Остальные величины оценены авторами [43].

Теплоемкость гадолиния в твердом и жидком состоянии оценена Сталлом и Синке [43]. Термодинамические функции гадолиния в состоянии идеального одноатомного газа вычислены из спектральных данных Рассела [145].

Данные по теплоемкости тербия оценены авторами [43].

Значения теплоемкости диспрозия оценены Сталлом и Синке [43].

Так как стандартная энтропия и летучесть диспрозия очень близки энтропии и летучести гольмия, авторы [43] приняли для гольмия теплоемкость, рассчитанную для диспрозия.

Величина C_p для эрбия оценена по аналогии с другими металлами [43].

Термодинамические функции иттербия в состоянии идеального одноатомного газа вычислены Сталлом и Синке [43] из спектральных данных [143].

Термодинамические функции лютеция в состоянии идеального одноатомного газа рассчитаны на основе спектральных данных Клинкаберга [127]. Теплоемкость лютеция оценена авторами [43].

Теплоемкость скандия в твердом и жидком состоянии оценена Келли. Термодинамические функции скандия в виде идеального одноатомного газа вычислены авторами [43].

Оценочная теплоемкость твердого и жидкого иттрия, а также иттрия в состоянии идеального одноатомного газа приведена в работе [140]. Данные по C_p [140] иттрия приведены в табл. 90 и 91.

¹ Spedding F. H., Miller C. F. AEC, Rept. ISC—167, 1951.

² Kelley K. K. U. S. Bur. Mines Bull., 1949, № 476.

По высокотемпературным теплоемкостям редкоземельных металлов имеются также оценочные данные Гшнейднера [14]. Эти данные в виде уравнения температурной зависимости теплоемкости были приведены в табл. 48. Там же содержатся имеющиеся экспериментальные результаты. Оценочные данные Гшнейднера, по-видимому, ближе к действительным, чем данные Сталла и Синке, так как Гшнейднер принимал во внимание экспериментальные теплоемкости Ce, Nd, Sm и Rg.

Теплоемкости жидких церия, празеодима, неодима и самария постоянны и соответственно равны 9,35; 10,27; 11,66 и 11,80 кал/(г-атом-град) [8]*. Гшнейднер [14] оценивает теплоемкости жидких скандия и иттрия величинами 9,00 и 10,50 кал/(г-атом-град).

Фебер и Херрик [146] дважды рассчитывали для 100—6000° К C_p и другие термодинамические величины тербия, эрбия и тулия в состоянии идеального одноатомного газа. Второй расчет [146] основывался на новых, более полных данных по энергетическим уровням р. з. м. Результаты представлены в табл. 92—94.

Таблица 92

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ
ОДНОАТОМНОГО ГАЗООБРАЗНОГО ТЕРБИЯ [146].

$$H_{298,15}^{\circ} - H_0^{\circ} = 1778,6 \text{ кал/г-атом}$$

$T, ^{\circ}\text{K}$	$-(G_T^{\circ} - H_{298}^{\circ})/T,$ кал/(г-атом-град)	$H_T^{\circ} - H_{298}^{\circ},$ ккал/г-атом	$S_T^{\circ},$ кал/(г-атом-град)	$C_p^{\circ},$ кал/(г-атом-град)
1	2	3	4	5
100	53,9663	-1,2218	41,7487	6,4621
200	49,0967	-0,5883	46,1553	6,1262
298,15	48,5515	0	48,5515	5,8946
300	48,5516	0,0109	48,5879	5,8919
400	48,7812	0,5943	50,2669	5,7897
500	49,2120	1,1712	51,5543	5,7582
600	49,6926	1,7477	52,6055	5,7810
700	50,1742	2,3287	53,5009	5,8446
800	50,6401	2,9176	54,2871	5,9362
900	51,0852	3,5166	54,9925	6,0455
1000	51,5085	4,1270	55,6355	6,1642
1100	51,9110	4,7495	56,2288	6,2865

* Spedding F. H., Daane A. H., Jennings L. D., AEC, Rept. ISC—1949, 1958.

Продолжение табл. 92

1	2	3	4	5
1200	52,2941	5,3843	56,7810	6,4079
1300	52,6594	6,0310	57,2986	6,5253
1400	53,0083	6,6891	57,7862	6,6365
1500	53,3424	7,3580	58,2477	6,7399
1600	53,6627	8,0368	58,6857	6,8346
1700	53,9706	8,7246	59,1027	6,9202
1800	54,2668	9,4205	59,5005	6,9965
1900	54,5524	10,1236	59,8806	7,0638
2000	54,8279	10,8330	60,2444	7,1226
2100	55,0942	11,5479	60,5932	7,1737
2200	55,3518	12,2675	60,9280	7,2177
2300	55,6013	12,9912	61,2497	7,2558
2400	55,8432	13,7185	61,5592	7,2887
2500	56,0778	14,4488	61,8573	7,3175
2600	56,3056	15,1819	62,1448	7,3433
2700	56,5271	15,9174	62,4224	7,3668
2800	56,7424	16,6552	62,6907	7,3890
2900	56,9521	17,3952	62,9504	7,4107
3000	57,1562	18,1374	63,2020	7,4326
3100	57,3552	18,8817	63,4461	7,4553
3200	57,5493	19,6285	63,6832	7,4793
3300	57,7386	20,3777	63,9137	7,5051
3400	57,9236	21,1296	64,1382	7,5330
3500	58,1043	21,8843	64,3570	7,5633
3600	58,2809	22,6423	64,5705	7,5961
3700	58,4538	23,4037	64,7791	7,6315
3800	58,6229	24,1687	64,9831	7,6695
3900	58,7886	24,9376	65,1828	7,7101
4000	58,9509	25,7108	65,3786	7,7531
4100	59,1100	26,4883	65,5706	7,7983
4200	59,2661	27,2705	65,7590	7,8457
4300	59,4192	28,0575	65,9442	7,8948
4400	59,5696	28,8495	66,1263	7,9454
4500	59,7173	29,6467	66,3054	7,9973
4600	59,8624	30,4490	66,4818	8,0501
4700	60,0051	31,2567	66,6555	8,1034
4800	60,1455	32,0697	66,8267	8,1571
4900	60,2835	32,8881	66,9954	8,2107
5000	60,4194	33,7118	67,1618	8,2639
5100	60,5533	34,5409	67,3260	8,3164
5200	60,6851	35,3751	67,4880	8,3680
5300	60,8149	36,2144	67,6478	8,4183
5400	60,9429	37,0587	67,8057	8,4671
5500	61,0691	37,9078	67,9615	8,5141
5600	61,1936	38,7614	68,1153	8,5592
5700	61,3164	39,6195	68,2671	8,6020
5800	61,4375	40,4818	68,4171	8,6425
5900	61,5570	41,3480	68,5652	8,6806
6000	61,6751	42,2178	68,7114	8,7159

Таблица 93

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ
ОДНОАТОМНОГО ГАЗООБРАЗНОГО ЭРБИЯ [146].

$$H_{298,15}^{\circ} - H_0^{\circ} = 1,4812 \text{ ккал/г-атом}$$

T, °K	$-(C_p^{\circ} - H_{298}^{\circ})/T$ ккал/(г-атом·град)	$H_f^{\circ} - H_{298}^{\circ}$ ккал/г-атом	S_T°	C_p°
			ккал/(г-атом·град)	
1	2	3	4	5
100	50,7641	-0,9844	40,9202	4,9679
200	46,8017	-0,4876	44,3637	4,9679
298,15	46,3473	0	46,3473	4,9679
300	46,3474	0,0092	46,3780	4,9679
400	46,5422	0,5060	47,8072	4,9679
500	46,9102	1,0028	48,9158	4,9681
600	47,3222	1,4996	49,8216	4,9691
700	47,7354	1,9967	50,5879	4,9731
800	48,1344	2,4945	51,2525	4,9835
900	48,5142	2,9938	51,8406	5,0047
1000	47,8737	3,4959	52,3696	5,0417
1100	49,2138	4,0028	52,8527	5,0995
1200	49,5359	4,5167	53,2998	5,1829
1300	49,8417	5,0404	53,7189	5,2957
1400	50,1329	5,5769	54,1164	5,4407
1500	50,4113	6,1296	54,4977	5,6194
1600	50,6783	6,7019	54,8670	5,8319
1700	50,9353	7,2971	55,2277	6,0767
1800	51,1837	7,9182	55,5827	6,3510
1900	51,4244	8,5681	55,9340	6,6507
2000	51,6586	9,2491	56,2832	6,9711
2100	51,8872	9,9629	56,6314	7,3066
2200	52,1107	10,7107	56,9792	7,6512
2300	52,3299	11,4932	57,3270	7,9991
2400	52,5454	12,3104	57,6747	8,3446
2500	52,7575	13,1619	58,0223	8,6823
2600	52,9667	14,0465	58,3692	9,0075
2700	53,1732	14,9628	58,7150	9,3161
2800	53,3773	15,9090	59,0591	9,6049
2900	53,5791	16,8830	59,4008	9,8713
3000	53,7788	17,8825	59,7396	10,1137
3100	53,9765	18,9049	60,0749	10,3309
3200	54,1723	19,9478	60,4059	10,5226
3300	54,3661	21,0086	60,7324	10,6889
3400	54,5581	22,0848	61,0536	10,8305
3500	54,7482	23,1739	61,3693	10,9484
3600	54,9364	24,2737	61,6791	11,0440
3700	55,1228	25,3820	61,9828	11,1187
3800	55,3072	26,4968	62,2801	11,1742
3900	55,4898	27,6163	62,5709	11,2123

Продолжение табл. 93

1	2	3	4	5
4000	55,6704	28,7387	62,8551	11,2347
4100	55,8490	29,8627	63,1326	11,2431
4200	56,0257	30,9869	63,4035	11,2392
4300	56,2003	32,1102	63,6678	11,2247
4400	56,3730	33,2316	63,9256	11,2009
4500	56,5436	34,3501	64,1770	11,1694
4600	56,7122	35,4652	64,4221	11,1312
4700	56,8788	36,5762	64,6610	11,0877
4800	57,0434	37,6826	64,8939	11,0398
4900	57,2059	38,7841	65,1211	10,9885
5000	57,3665	39,8802	65,3425	10,9345
5100	57,5250	40,9709	65,5585	10,8785
5200	57,6815	42,0559	65,7692	10,8211
5300	57,8361	43,1351	65,9748	10,7629
5400	57,9886	44,2084	66,1754	10,7042
5500	58,1393	45,2759	66,3713	10,6455
5600	58,2880	46,3375	66,5626	10,5871
5700	58,4348	47,3933	66,7494	10,5291
5800	58,5797	48,4434	66,9320	10,4718
5900	58,7228	49,4871	67,1106	10,4153
6000	58,8641	50,5265	67,2852	10,3597

Таблица 94

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ
ОДНОАТОМНОГО ГАЗООБРАЗНОГО ТУЛИЯ [146],
 $H_{298,15}^{\circ} - H_0^{\circ} = 1,4812$ ккал/г-атом

T, °K	$-(G_T^{\circ} - H_{298}^{\circ})/T$, кал/(г-атом·град)	$H_T^{\circ} - H_{298}^{\circ}$, ккал/г-атом	S_T°	C_p°
			кал/(г-атом·град)	
1	2	3	4	5
100	49,8290	-0,9844	39,9851	4,9679
200	45,8666	-0,4876	43,4286	4,9679
298,15	45,4122	0	45,4122	4,9679
300	45,4123	0,0092	45,4429	4,9679
400	45,6071	0,5060	46,8721	4,9679
500	45,9751	1,0028	47,9807	4,9679
600	46,3871	1,4996	48,8864	4,9679
700	46,8003	1,9964	49,6522	4,9679
800	47,1992	2,4931	50,3156	4,9680
900	47,5786	2,9900	50,9007	4,9682

Продолжение табл. 94

1	2	3	4	5
1000	47,9374	3,4868	51,4242	4,9687
1100	48,2763	3,9837	51,8978	4,9700
1200	48,5963	4,4808	52,3304	4,9725
1300	48,8991	4,9783	52,7285	4,9768
1400	49,1860	5,4763	53,0976	4,9835
1500	49,4583	5,9751	53,4417	4,9932
1600	49,7175	6,4750	53,7644	5,0066
1700	49,9646	6,9765	54,0684	5,0244
1800	50,2006	7,4801	54,3562	5,0473
1900	50,4266	7,9862	54,6299	5,0761
2000	50,6433	8,4955	54,8911	5,1118
2100	50,8516	9,0088	55,1415	5,1556
2200	51,0521	9,5270	55,3826	5,2087
2300	51,2455	10,0509	55,6155	5,2725
2400	51,4323	10,5819	55,8414	5,3485
2500	51,6131	11,1211	56,0615	5,4383
2600	51,7883	11,6700	56,2768	5,5435
2700	51,9585	12,2303	56,4883	5,6658
2800	52,1240	12,8038	56,6968	5,8067
2900	52,2853	13,3924	56,9033	5,9677
3000	52,4426	13,9981	57,1086	6,1498
3100	52,5964	14,6231	57,3136	6,3542
3200	52,7471	15,2697	57,5188	6,5814
3300	52,8948	15,9401	57,7251	6,8319
3400	53,0399	16,6368	57,9331	7,1055
3500	53,1827	17,3620	58,1433	7,4019
3600	53,3234	18,1179	58,3562	7,7200
3700	53,4624	18,9067	58,5723	8,0585
3800	53,5997	19,7302	58,7919	8,4156
3900	53,7357	20,5903	59,0153	8,7891
4000	53,8705	21,4885	59,2427	9,1762
4100	54,0044	22,4259	59,4741	9,5741
4200	54,1374	23,4035	59,7097	9,9793
4300	54,2698	24,4219	59,9493	10,3883
4400	54,4016	25,4812	60,1928	10,7975
4500	54,5331	26,5813	60,4400	11,2030
4600	54,6642	27,7216	60,6906	11,6011
4700	54,7951	28,9011	60,9443	11,9881
4800	54,9259	30,1187	61,2006	12,3605
4900	55,0566	31,3726	61,4591	12,7150
5000	55,1872	32,6610	61,7194	13,0485
5100	55,3179	33,9816	61,9809	13,3586
5200	55,4485	35,3319	62,2431	13,6431
5300	55,5792	36,7093	62,5055	13,9000
5400	55,7099	38,1109	62,7675	14,1282
5500	55,8406	39,5339	63,0286	14,3267
5600	55,9713	40,9752	63,2883	14,4950
5700	56,1019	42,4319	63,5461	14,6331
5800	56,2324	43,9009	63,8016	14,7414
5900	56,3629	45,3792	64,0543	14,8205
6000	56,4932	46,8640	64,3038	14,8713

Термодинамические свойства газообразного церия [147]

 $H_{298,15}^{\circ} - H_0^{\circ} = 1593,6$ кал/г-атом, $S_{298,15}^{\circ} = 45,8072$ кал/(г-атом·град)

T, °K	$H_T^{\circ} - H_{298}^{\circ}$ кал/г-атом	C_p кал/(г-атом·град)	$(G_T^{\circ} - H_{298}^{\circ})/T$ кал/(г-атом·град)	$S_T^{\circ} - S_{298}^{\circ}$ кал/(г-атом·град)	$(G_T^{\circ} - H_{298}^{\circ})/T$ кал/(г-атом·град)
298,15	0,0	5,5150	-45,8072	0,0000	-56,8712
300	10,2	5,5190	-45,8073	0,0341	-57,1143
400	577,9	5,8156	-46,0273	1,6648	-57,3511
500	1500,9	6,4006	-46,4559	3,0305	-57,5819
600	2854,2	6,9710	-46,9560	4,2478	-57,8071
700	4181,9	7,5168	-47,4795	5,3640	-58,0268
800	5360,7	8,0016	-48,0065	6,4002	-58,2413
900	6481,9	8,4082	-48,5376	7,3669	-58,4508
1000	7552,7	8,7313	-49,0379	8,2703	-58,6556
1100	8582,1	8,9742	-49,5348	9,1144	-58,8555
1200	9572,5	9,1457	-50,0170	9,9031	-59,0513
1300	10539,6	9,2574	-50,4836	10,6399	-59,2427
1400	11485,9	9,3217	-50,9344	11,3286	-59,4300
1500	12418,7	9,3504	-51,3696	11,9729	-59,6134
1600	13348,7	9,3535	-51,7893	12,5766	-59,7930
1700	14275,6	9,3394	-52,1941	13,1432	-59,9689
1800	15199,4	9,3149	-52,5844	13,6764	-60,1413
1900	16120,1	9,2848	-52,9608	14,1793	-60,3102
2000	17038,0	9,2530	-53,3241	14,6547	-60,4758
2100	17953,6	9,2218	-53,6748	15,1054	-60,6381
2200	18867,1	9,1929	-54,0136	15,5337	-60,7974
2300	19778,8	9,1671	-54,3412	15,9418	-60,9536
2400	20689,0	9,1447	-54,6580	16,3314	-61,1069
2500	21597,8	9,1255	-54,9647	16,7043	-61,2574
2600	22505,5	9,1091	-55,2619	17,0619	-61,4051
2700	23411,9	9,0949	-55,5501	17,4054	-61,5501
2800	24317,2	9,0823	-55,8297	17,7360	-61,6926
2900	25221,5	9,0705	-56,1012	18,0548	-61,8325
3000	26124,5	9,0587	-56,3650	18,3618	-61,9699
3100	27026,5	9,0464	-56,6216	18,6586	-62,1069

Хаукинс и Десай [147] рассчитывали значения теплоемкости, изменение энтальпии и энтропии и функции $-(G_T^{\circ} - H_{298,15}^{\circ})/T$ для церия, принятого за идеальный одноатомный газ при 298,15—6000° К, используя 391 спектроскопический энергетический уровень до 20 см⁻¹. Метод вычисления термодинамических свойств из спектроскопических энергетических уровней подробно изложен в руководстве Льюиса с сотрудниками [148]. Результаты представлены в табл. 95.

Наиболее поздние термодинамические данные по теплоемкости, энтальпии, энтропии и приведенному потенциалу Φ' , р. з. э., скандия и иттрия принадлежат Холли, Хьюберу и Бейкеру [153] (табл. 96—111).

Таблица 96

Термодинамические функции лантана [153]

T, °K	C_p кал/(г-атом·град)	$H_T^{\circ} - H_0^{\circ}$ кал/г-атом	S_T° кал/(г-атом·град)	$-(G_T^{\circ} - H_0^{\circ})/T$ кал/(г-атом·град)
50	4,46±0,05	104±2	3,27±0,07	1,19±0,04
100	5,68±0,05	365±4	6,85±0,08	3,20±0,06
200	6,21±0,06	966±14	10,99±0,09	6,16±0,09
298,15	6,47±0,20	1588±25	13,52±0,19	8,19±0,12
300	6,47±0,20	1600±25	13,56±0,20	8,23±0,12
400	6,52±0,09	2249±33	15,43±0,20	9,80±0,14
500	6,57±0,21	2903±37	16,89±0,20	11,08±0,18
583 (α)	6,61±0,39	3450±41	17,90±0,21	11,98±0,21
$\Delta H_{tr} = 88 \pm 29$ кал/г-атом				
583 (β)	6,54±0,06	3538±49	18,05±0,22	11,98±0,21
600	6,59±0,06	3650±49	18,24±0,22	12,16±0,21
700	6,92±0,04	4330±49	19,29±0,22	13,10±0,21
800	7,24±0,04	5040±50	20,24±0,22	13,94±0,21
900	7,57±0,04	5780±51	21,11±0,22	14,69±0,21
1000	7,89±0,05	6550±52	21,92±0,22	15,37±0,21
1100	8,22±0,05	7360±54	22,69±0,22	16,00±0,21
1141 (β)	8,35±0,05	7700±55	22,99±0,22	16,24±0,21
$\Delta H_{tr} = 755 \pm 8$ кал/г-атом				
1141 (γ)	9,45±0,26	8450±55	23,65±0,22	16,24±0,21
1193 (γ)	9,45±0,26	8940±55	24,07±0,22	16,58±0,21
$\Delta H_m = 1482 \pm 8$ кал/г-атом				
1193 (ж)	8,21±0,10	10420±55	25,31±0,22	16,58±0,21
1200	8,21±0,10	10480±55	25,36±0,22	16,63±0,21
1300	8,21±0,10	11300±55	26,02±0,22	17,33±0,21
1400	8,21±0,10	12120±56	26,63±0,22	17,97±0,21
1500	8,21±0,10	12940±57	27,20±0,22	18,57±0,21
1600	8,21±0,10	13760±60	27,73±0,22	19,13±0,21

Таблица 97

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ЦЕРИЯ [153]

$T, ^\circ\text{K}$	C_p° кал/(г-атом·град)	$H_T^\circ - H_0^\circ$ кал/г-атом	S_T° кал/(г-атом·град)	$-(G_T^\circ - H_0^\circ)/T$ кал/(г-атом·град)
60	5,52±0,06	177±2	6,30±0,06	3,35±0,03
100	6,46±0,06	409±4	9,37±0,09	5,28±0,05
200	6,90±0,07	1 069±11	13,97±0,14	8,62±0,09
298,15	6,44±0,06	2 275±23	18,12±0,18	10,49±0,11
300	6,44±0,06	2 287±23	18,16±0,18	10,54±0,11
400	6,76±0,04	2 947±23	20,06±0,18	12,69±0,11
500	7,09±0,04	3 639±24	21,60±0,18	14,32±0,11
600	7,45±0,04	4 366±26	22,92±0,18	15,64±0,12
700	7,84±0,05	5 131±29	24,10±0,18	16,77±0,12
800	8,25±0,05	5 935±32	25,18±0,19	17,76±0,12
900	8,68±0,07	6 781±35	26,17±0,19	18,64±0,12
1000	9,14±0,14	7 672±40	27,11±0,19	19,44±0,12
1003,15 (γ)	9,15±0,14	7 701±40	27,14±0,19	19,46±0,12
$\Delta H_{tr} = 700 \pm 6$ кал/г-атом $\Delta S_{tr} = 0,70 \pm 0,01$ кал/(г-атом·град)				
1003,15 (δ)	9,05±0,11	8 401±40	27,84±0,19	19,46±0,12
1077,15 (δ)	9,05±0,11	9 071±40	28,48±0,19	20,06±0,12
$\Delta H_m = 1239 \pm 9$ кал/г-атом $\Delta S_m = 1,15 \pm 0,01$ кал/(г-атом·град)				
1077,15 (ж)	9,35±0,09	10 307±41	29,63±0,19	20,06±0,12
1100	9,35±0,09	10 521±41	29,83±0,19	20,27±0,12
1200	9,35±0,09	11 455±42	30,64±0,19	21,09±0,13
1300	9,35±0,09	12 390±43	31,39±0,19	21,86±0,13
1400	9,35±0,09	13 324±44	32,08±0,19	22,56±0,13

Таблица 98

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ПРАЗЕДИМА [153]

$T, ^\circ\text{K}$	C_p° кал/(г-атом·град)	$H_T^\circ - H_0^\circ$ кал/г-атом	S_T° кал/(г-атом·град)	$-(G_T^\circ - H_0^\circ)/T$ кал/(г-атом·град)
1	2	3	4	5
60	6,32±0,02	243±1	7,49±0,02	3,44±0,01
100	6,22±0,02	492±1	10,69±0,03	5,77±0,02
160	6,44±0,02	868±3	13,68±0,04	8,25±0,02
300	6,46±0,06	1 708±39	17,49±0,17	11,80±0,15
400	6,78±0,04	2 370±39	19,39±0,17	13,46±0,16
500	7,14±0,04	3 070±40	20,94±0,17	14,80±0,17
600	7,55±0,05	3 800±41	22,28±0,17	15,95±0,17
700	8,00±0,05	4 580±42	23,48±0,17	16,94±0,18
800	8,50±0,05	5 400±45	24,58±0,18	17,83±0,19
900	9,04±0,05	6 280±47	25,61±0,18	18,63±0,19
1000	9,62±0,07	7 210±50	26,59±0,18	19,38±0,20
1071,15 (α)	10,07±0,11	7 910±50	27,27±0,18	19,89±0,20

Продолжение табл. 98

1	2	3	4	5
1071,15 (β) 1100 1200 1208,15 (β)	$\Delta H_{tr} = 763 \pm 12$ кал/г-атом		$\Delta S_{tr} = 0,71 \pm 0,01$ кал/(г-атом·град)	
	9,19±0,11	8 670±60	27,98±0,18	19,89±0,20
	9,19±0,11	8 930±60	28,22±0,18	20,10±0,20
	9,19±0,11	9 850±70	29,02±0,19	20,81±0,20
	9,19±0,11	9 920±70	29,08±0,19	20,87±0,20
1208,15 (ж) 1300 1400	$\Delta H_m = 1651 \pm 14$ кал/г-атом		$\Delta S_m = 1,37 \pm 0,01$ кал/(г-атом·град)	
	10,27±0,21	11 570±80	30,45±0,19	20,87±0,20
	10,27±0,21	12 520±90	31,20±0,20	21,57±0,21
	10,27±0,21	13 540±110	31,97±0,21	22,30±0,23

Таблица 99

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ НЕОДИМА [153]

$T, ^\circ\text{K}$	C_p° кал/(г-атом·град)	$H_T^\circ - H_0^\circ$ кал/г-атом	S_T° кал/(г-атом·град)	$-(G_T^\circ - H_0^\circ)/T$ кал/(г-атом·град)
60	5,65±0,02	191±1	6,80±0,02	3,60±0,01
100	6,36±0,02	431±1	9,91±0,03	5,60±0,02
160	6,84±0,02	821±2	13,00±0,04	7,87±0,02
298,15	6,57±0,04	1 810±45	17,50±0,19	11,43±0,15
300	6,58±0,04	1 817±45	17,54±0,19	11,48±0,15
400	6,88±0,04	2 489±45	19,48±0,19	13,26±0,15
500	7,24±0,04	3 194±46	21,05±0,19	14,66±0,15
600	7,67±0,05	3 939±47	22,40±0,19	16,01±0,15
700	8,16±0,05	4 730±48	23,62±0,19	17,05±0,15
800	8,71±0,05	5 574±50	24,75±0,19	17,78±0,15
900	9,33±0,06	6 474±53	25,81±0,20	18,62±0,16
1000	10,02±0,06	7 441±56	26,83±0,20	19,39±0,16
1100	10,77±0,06	8 480±60	27,82±0,20	20,11±0,16
1135 (α)	11,05±0,07	8 864±62	28,16±0,20	20,35±0,16
$\Delta H_{tr} = 723 \pm 8$ кал/г-атом $\Delta S_{tr} = 0,63 \pm 0,01$ кал/(г-атом·град)				
1135 (β)	10,66±0,06	9 587±62	28,79±0,20	20,35±0,16
1200	10,66±0,06	10 278±62	29,38±0,20	20,82±0,16
1297 (β)	10,66±0,06	11 313±63	30,21±0,20	21,50±0,17
$\Delta H_m = 1703 \pm 70$ кал/г-атом $\Delta S_m = 1,31 \pm 0,05$ кал/(г-атом·град)				
1297 (ж)	11,66±0,07	13 016±94	31,52±0,21	21,50±0,17
1300	11,66±0,07	13 049±94	31,54±0,21	21,51±0,17
1400	11,66±0,14	14 220±100	32,41±0,21	22,26±0,17
1500	11,66±0,14	15 380±110	33,21±0,21	22,96±0,17

Таблица 100
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ САМАРИЯ [153]

$T, ^\circ\text{K}$	C_p° кал/(г-атом-град)	$H_T^\circ - H_0^\circ$ кал/г-атом	S_T° кал/(г-атом-град)	$-(G_T^\circ - H_0^\circ)/T$ кал/(г-атом-град)
50	5,39±0,02	128,5±1,0	4,44±0,06	1,87±0,02
100	9,08±0,03	494,5±1,6	9,37±0,07	-4,42±0,02
200	6,47±0,02	1 149±3	13,95±0,07	8,21±0,03
298,15	7,06±0,02	1 810±5	16,63±0,08	10,56±0,04
300	7,07±0,02	1 823±5	16,68±0,08	10,60±0,04
350	7,41±0,02	2 186±7	17,79±0,08	11,55±0,04
400	8,26±0,11	2 576±7	18,84±0,08	12,40±0,04
500	9,09±0,10	3 448±10	20,78±0,08	13,88±0,04
600	9,62±0,12	4 385±15	22,48±0,08	15,17±0,04
700	10,01±0,11	5 370±20	24,00±0,09	16,33±0,05
800	10,35±0,08	6 385±25	25,36±0,09	17,38±0,05
900	10,66±0,08	7 440±30	26,59±0,09	18,33±0,05
1000	10,96±0,13	8 520±40	27,73±0,10	19,21±0,06
1100	11,27±0,22	9 630±45	28,79±0,10	20,04±0,06
1190,15 (α)	11,56±0,32	10 660±50	29,69±0,11	20,73±0,06
$\Delta H_{tr} = 745 \pm 46$ кал/г-атом				
1190,15 (β)	11,22±0,27	11 400±70	30,32±0,12	20,73±0,06
1200	11,22±0,27	11 510±70	30,41±0,12	20,82±0,06
1300	11,22±0,27	12 635±70	31,30±0,13	21,58±0,07
1345,15 (β)	11,22±0,27	13 140±80	31,69±0,14	21,92±0,07
$\Delta H_m = 2061 \pm 61$ кал/г-атом				
1345,15 (ж)	14,0±1,5	15 200±100	33,22±0,15	21,92±0,07
1400	14,0±1,5	15 970±110	33,78±0,16	22,37±0,07
1500	14,0±1,5	17 380±130	34,75±0,16	23,17±0,07
$\Delta S_{tr} = 0,63 \pm 0,04$ кал/(г-атом-град)				
$\Delta S_m = 1,53 \pm 0,05$ кал/(г-атом-град)				

Таблица 101
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ЕВРОПИЯ [153]

$T, ^\circ\text{K}$	C_p° кал/(г-атом-град)	$H_T^\circ - H_0^\circ$ кал/г-атом	S_T° кал/(г-атом-град)	$-(G_T^\circ - H_0^\circ)/T$ кал/(г-атом-град)
100	7,36±0,02	584±2	11,37±0,20	5,53±0,10
200	6,59±0,02	1 267±4	16,14±0,20	9,80±0,15
298,15	6,59±0,02	1 912±6	18,76±0,21	12,35±0,20
300	6,60±0,02	1 924±6	18,80±0,21	12,39±0,20
350	6,77±0,02	2 257±7	19,83±0,21	13,38±0,20
400	6,69±0,04	2 583±9	20,69±0,21	14,23±0,20
500	6,89±0,04	3 260±13	22,19±0,21	15,67±0,20
503,15	6,90±0,04	3 280±13	22,25±0,21	15,73±0,20

Продолжение табл. 101

1	2	3	4	5
$\Delta H_{tr} = 10 \pm 20$ кал/г-атом				
503,15	7,19±0,42	3 290±24	22,27±0,22	15,73±0,20
600	7,24±0,15	3 990±25	23,53±0,22	16,88±0,20
700	7,46±0,09	4 720±26	24,66±0,22	17,91±0,20
800	7,87±0,13	5 490±30	25,69±0,22	18,83±0,21
900	8,45±0,09	6 300±30	26,64±0,23	19,64±0,21
1000	9,22±0,16	7 185±40	27,57±0,23	20,39±0,21
1090,15	10,06±0,42	8 050±40	28,40±0,23	21,01±0,21
$\Delta H_m = 2181 \pm 38$ кал/г-атом				
1090,15 (ж)	9,11±0,27	10 230±80	30,40±0,26	21,01±0,21
1100	9,11±0,27	10 320±85	30,49±0,26	21,11±0,21
1200	9,11±0,27	11 230±110	31,28±0,28	21,92±0,21
1300	9,11±0,27	12 145±140	32,01±0,29	22,67±0,22
1400	9,11±0,27	13 060±170	32,68±0,30	23,35±0,23
$\Delta S_m = 2,00 \pm 0,04$ кал/(г-атом-град)				

Таблица 102
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ГАДОЛИНИЯ [153]

$T, ^\circ\text{K}$	C_p° кал/(г-атом-град)	$H_T^\circ - H_0^\circ$ кал/г-атом	S_T° кал/(г-атом-град)	$-(G_T^\circ - H_0^\circ)/T$ кал/(г-атом-град)
50	4,63±0,01	93,8±0,3	2,81±0,01	0,94±0,01
100	6,91±0,02	395±1	6,90±0,02	2,95±0,01
200	8,64±0,03	1 176±4	12,24±0,04	6,36±0,02
291,75	~14,00	2 114±6	16,05±0,05	8,80±0,03
298,15	8,85±0,03	2 178±7	16,27±0,05	8,96±0,03
300	8,67±0,03	2 194±7	16,32±0,05	9,01±0,03
400	7,43±0,50	2 990±100	18,61±0,16	11,13±0,03
500	7,05±0,15	3 710±130	20,22±0,22	12,80±0,04
600	6,98±0,13	4 410±120	21,50±0,21	14,15±0,04
700	7,08±0,13	5 110±110	22,58±0,21	15,28±0,05
800	7,25±0,12	5 825±95	23,53±0,17	16,25±0,05
900	7,48±0,09	6 560±80	24,40±0,16	17,11±0,06
1000	7,73±0,07	7 320±80	25,20±0,15	17,88±0,06
1100	8,00±0,07	8 110±80	25,95±0,15	18,58±0,07
1200	8,29±0,10	8 920±80	26,66±0,14	19,23±0,07
1300	8,58±0,14	9 770±85	27,33±0,15	19,81±0,07
1400	8,89±0,19	10 640±90	27,98±0,16	20,38±0,08
1500	9,19±0,24	11 540±100	28,60±0,16	20,91±0,08
1533 (α)	9,39±0,26	11 850±100	28,81±0,17	21,08±0,09

Продолжение табл. 102

1	2	3	4	5
	$\Delta H_{tr} = 931 \pm 78$ кал/г-атом		$\Delta S_{tr} = 0,61 \pm 0,05$ кал/(г-атом·град)	
1533 (β)	6,73 ± 0,26	12 780 ± 125	29,42 ± 0,18	21,08 ± 0,09
1585 (β)	6,73 ± 0,26	13 130 ± 130	29,65 ± 0,18	21,37 ± 0,09
	$\Delta H_m = 2414 \pm 68$ кал/г-атом		$\Delta S_m = 1,52 \pm 0,04$ кал/(г-атом·град)	
1585 (ж)	8,96 ± 0,47	15 540 ± 200	31,17 ± 0,18	21,37 ± 0,09
1600	8,96 ± 0,47	15 680 ± 200	31,26 ± 0,18	21,46 ± 0,09
1700	8,96 ± 0,47	16 570 ± 230	31,80 ± 0,18	22,05 ± 0,11
1800	8,96 ± 0,47	17 470 ± 250	32,31 ± 0,19	22,60 ± 0,12
1900	8,96 ± 0,47	18 370 ± 280	32,80 ± 0,19	23,13 ± 0,14
2000	8,96 ± 0,47	19 260 ± 310	33,26 ± 0,19	23,63 ± 0,16

Таблица 103

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ТЕРБИЯ [153]

T, °K	C_p° кал/(г-атом·град)	$H_T^\circ - H_0^\circ$ кал/г-атом	S_T° кал/(г-атом·град)	$-(G_T^\circ - H_0^\circ)/T$ кал/(г-атом·град)
60	5,88 ± 0,02	158,8 ± 0,5	4,08 ± 0,01	1,44 ± 0,01
100	7,56 ± 0,02	432,8 ± 1,3	7,55 ± 0,02	3,22 ± 0,01
200	11,20 ± 0,03	1 338 ± 4	13,69 ± 0,04	7,00 ± 0,02
298,15	6,92 ± 0,02	2 250 ± 7	17,50 ± 0,05	9,96 ± 0,03
300	6,91 ± 0,02	2 262 ± 7	17,55 ± 0,05	10,01 ± 0,03
400	6,78 ± 0,10	2 930 ± 8	19,47 ± 0,05	12,14 ± 0,03
500	6,99 ± 0,05	3 618 ± 11	21,00 ± 0,05	13,76 ± 0,04
600	7,23 ± 0,05	4 329 ± 14	22,30 ± 0,06	15,08 ± 0,04
700	7,51 ± 0,07	5 066 ± 18	23,43 ± 0,06	16,19 ± 0,05
800	7,82 ± 0,08	5 832 ± 22	24,46 ± 0,06	17,17 ± 0,05
900	8,16 ± 0,09	6 630 ± 27	25,40 ± 0,07	18,03 ± 0,06
1000	8,53 ± 0,08	7 464 ± 32	26,27 ± 0,07	18,81 ± 0,06
1100	8,94 ± 0,06	8 340 ± 37	27,11 ± 0,08	19,53 ± 0,07
1200	9,37 ± 0,06	9 250 ± 43	27,90 ± 0,08	20,19 ± 0,07
1300	9,84 ± 0,09	10 210 ± 49	28,67 ± 0,09	20,81 ± 0,07
1400	10,34 ± 0,15	11 220 ± 60	29,42 ± 0,09	21,40 ± 0,08
1500	10,88 ± 0,23	12 280 ± 73	30,15 ± 0,10	21,96 ± 0,09
1560 (α)	11,21 ± 0,29	12 945 ± 80	30,58 ± 0,10	22,28 ± 0,09
	$\Delta H_{tr} = 1186 \pm 35$ кал/г-атом		$\Delta S_{tr} = 0,76 \pm 0,02$ кал/(г-атом·град)	
1560 (β)	6,73 ± 0,19	14 130 ± 100	31,34 ± 0,11	22,28 ± 0,09
1600	6,73 ± 0,19	14 400 ± 100	31,51 ± 0,11	22,51 ± 0,09
1630 (β)	6,73 ± 0,19	14 600 ± 105	31,63 ± 0,11	22,67 ± 0,09
	$\Delta H_m = 2614 \pm 130$ кал/г-атом		$\Delta S_m = 1,60 \pm 0,08$ кал/(г-атом·град)	
1630 (ж)	11,23 ± 1,18	17 210 ± 170	33,23 ± 0,16	22,67 ± 0,09
1700	11,23 ± 1,18	18 000 ± 190	33,70 ± 0,17	23,11 ± 0,11
1800	11,23 ± 1,18	19 120 ± 210	34,34 ± 0,19	23,72 ± 0,13
1900	11,23 ± 1,18	20 250 ± 250	34,95 ± 0,21	24,29 ± 0,14
2000	11,23 ± 1,18	21 370 ± 300	35,52 ± 0,23	24,83 ± 0,16

Таблица 104

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ДИСПРОЗИЯ [153]

T, °K	C_p° кал/(г-атом·град)	$H_T^\circ - H_0^\circ$ кал/г-атом	S_T° кал/(г-атом·град)	$-(G_T^\circ - H_0^\circ)/T$ кал/(г-атом·град)
60	6,34 ± 0,02	176,5 ± 0,5	4,61 ± 0,01	1,67 ± 0,01
100	8,32 ± 0,02	482 ± 2	8,46 ± 0,02	3,64 ± 0,01
200	6,97 ± 0,02	1 452 ± 4	15,16 ± 0,05	7,91 ± 0,02
298,15	6,73 ± 0,02	2 116 ± 6	17,87 ± 0,05	10,77 ± 0,03
300	6,73 ± 0,02	2 128 ± 6	17,91 ± 0,05	10,82 ± 0,03
400	6,62 ± 0,04	2 794 ± 7	19,83 ± 0,05	12,84 ± 0,03
500	6,59 ± 0,04	3 454 ± 10	21,30 ± 0,05	14,39 ± 0,04
600	6,65 ± 0,04	4 115 ± 13	22,51 ± 0,06	15,65 ± 0,04
700	6,79 ± 0,04	4 786 ± 17	23,54 ± 0,06	16,70 ± 0,05
800	7,01 ± 0,04	5 480 ± 20	24,46 ± 0,06	17,61 ± 0,05
900	7,30 ± 0,04	6 190 ± 25	25,30 ± 0,06	18,42 ± 0,05
1000	7,68 ± 0,05	6 940 ± 30	26,09 ± 0,07	19,15 ± 0,06
1100	8,14 ± 0,05	7 730 ± 34	26,84 ± 0,07	19,81 ± 0,06
1200	8,67 ± 0,05	8 570 ± 39	27,57 ± 0,08	20,43 ± 0,06
1300	9,29 ± 0,06	9 470 ± 44	28,29 ± 0,08	21,01 ± 0,07
1400	9,98 ± 0,12	10 430 ± 46	29,01 ± 0,08	21,56 ± 0,07
1500	10,76 ± 0,13	11 470 ± 50	29,72 ± 0,08	22,08 ± 0,08
1600	11,62 ± 0,14	12 580 ± 57	30,44 ± 0,09	22,57 ± 0,08
1657 (α)	12,14 ± 0,36	13 260 ± 60	30,86 ± 0,09	22,86 ± 0,09
	$\Delta H_{tr} = 936 \pm 94$ кал/г-атом		$\Delta S_{tr} = 0,56 \pm 0,06$ кал/(г-атом·град)	
1657 (β)	(6,70)	14 200 ± 110	31,42 ± 0,11	22,86 ± 0,09
1682 (β)	(6,70)	14 370 ± 110	31,52 ± 0,11	22,98 ± 0,09
	$\Delta H_m = 2577 \pm 258$ кал/г-атом		$\Delta S_m = 1,53 \pm 0,15$ кал/(г-атом·град)	
1682 (ж)	12,26 ± 0,37	16 950 ± 130	33,05 ± 0,19	22,98 ± 0,09
1700	12,26 ± 0,37	17 170 ± 130	33,17 ± 0,19	23,07 ± 0,09
1800	12,26 ± 0,37	18 400 ± 140	33,87 ± 0,19	23,65 ± 0,10
1900	12,26 ± 0,37	19 620 ± 170	34,53 ± 0,20	24,20 ± 0,11
2000	12,26 ± 0,37	20 850 ± 200	35,16 ± 0,21	24,73 ± 0,12

Таблица 105

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ГОЛЬМИЯ [153]

T, °K	C_p° кал/(г-атом·град)	$H_T^\circ - H_0^\circ$ кал/г-атом	S_T° кал/(г-атом·град)	$-(G_T^\circ - H_0^\circ)/T$ кал/(г-атом·град)
1	2	3	4	5
60	6,69 ± 0,02	207 ± 1	6,01 ± 0,02	2,56 ± 0,01
100	9,36 ± 0,03	531 ± 2	10,11 ± 0,03	4,80 ± 0,02
200	6,33 ± 0,02	1 284 ± 4	15,52 ± 0,04	9,10 ± 0,03
298,15	6,49 ± 0,02	1 913 ± 6	18,08 ± 0,05	11,66 ± 0,04
300	6,50 ± 0,02	1 925 ± 6	18,11 ± 0,05	11,69 ± 0,04
400	6,55 ± 0,15	2 570 ± 30	19,96 ± 0,09	13,53 ± 0,04

Продолжение табл. 105

1	2	3	4	5
500	6 71±0,15	3 233±30	21,44±0,10	14,97±0,04
600	6,85±0,15	3 911±25	22,68±0,10	16,16±0,05
700	6,98±0,15	4 602±22	23,74±0,09	17,17±0,05
800	7,14±0,15	5 308±22	24,69±0,08	18,05±0,06
900	7,34±0,10	6 032±26	25,54±0,08	18,84±0,06
1000	7,61±0,10	6 780±30	26,33±0,08	19,55±0,06
1100	7,97±0,10	7 560±35	27,07±0,08	20,20±0,07
1200	8,43±0,15	8 380±40	27,78±0,08	20,80±0,07
1300	9,03±0,15	9 250±45	28,48±0,08	21,37±0,07
1400	9,78±0,15	10 190±45	29,17±0,08	21,89±0,07
1500	10,70±0,15	11 210±50	29,88±0,08	22,41±0,08
1600	11,82±0,20	12 330±60	30,60±0,08	22,89±0,09
1700	13,17±0,60	13 580±70	31,36±0,09	23,37±0,10
1701 (α)	13,18±0,66	13 595±70	31,37±0,09	23,38±0,10
$\Delta H_{tr} = 1121 \pm 33$ кал/г-атом		$\Delta S_{tr} = 0,66 \pm 0,02$ кал/(г-атом·град)		
1701 (β)	(6,70)	14 720±75	32,03±0,09	23,38±0,10
1743 (β)	(6,70)	15 000±75	32,20±0,10	23,59±0,10
$\Delta H_m = 2911 \pm 87$ кал/г-атом		$\Delta S_m = 1,67 \pm 0,05$ кал/(г-атом·град)		
1743 (ж)	10,52±0,43	17 910±115	33,87±0,11	23,59±0,10
1800	10,52±0,43	18 510±115	34,21±0,11	23,93±0,11

Таблица 106

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ЭРБИЯ [153]

T, °K	C_p° кал/(г-атом·град)	$H_T^\circ - H_0^\circ$ кал/г-атом	S_T° кал/(г-атом·град)	$-(G_T^\circ - H_0^\circ)/T$ кал/(г-атом·град)
1	2	3	4	5
60	6,91±0,02	239±3	7,02±0,15	3,04±0,06
100	5,88±0,02	512±3	10,58±0,15	3,46±0,08
200	6,46±0,02	1 123±5	14,85±0,15	9,23±0,09
298,15	6,72±0,02	1 763±6	17,48±0,16	11,56±0,12
300	6,72±0,02	1 775±6	17,52±0,16	11,60±0,12
400	6,78±0,04	2 450±10	19,46±0,16	13,33±0,12
500	6,86±0,04	3 130±14	20,98±0,16	14,72±0,12
600	6,96±0,04	3 820±18	22,24±0,16	15,87±0,12
700	7,10±0,04	4 525±22	23,33±0,16	16,87±0,13
800	7,26±0,04	5 240±27	24,28±0,17	17,73±0,13
900	7,45±0,04	5 980±31	25,15±0,17	18,51±0,13
1000	7,67±0,05	6 730±36	25,95±0,17	19,22±0,13
1100	7,91±0,05	7 510±40	26,69±0,17	19,86±0,13
1200	8,18±0,05	8 320±45	27,39±0,17	20,46±0,13
1300	8,48±0,05	9 150±50	28,05±0,17	21,01±0,13
1400	8,81±0,11	10 010±60	28,69±0,17	21,54±0,14

Продолжение табл. 106

1	2	3	4	5
1500	9,17±0,11	0 910±70	29,31±0,18	22,03±0,14
1600	9,55±0,11	11 850±80	29,92±0,18	22,51±0,15
1700	9,96±0,30	12 800±110	30,51±0,19	22,97±0,16
1795	10,38±0,31	13 800±140	31,06±0,19	23,38±0,18
$\Delta H_m = 4757 \pm 238$ кал/г-атом		$\Delta S_m = 2,65 \pm 0,13$ кал/(г-атом·град)		
1795 (ж)	9,25±0,37	18 560±280	33,71±0,23	23,38±0,18
1800	9,25±0,37	18 610±280	33,73±0,23	23,42±0,18
1900	9,25±0,37	19 530±280	34,37±0,23	23,97±0,18

Таблица 107

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ТУЛИЯ [153]

T, °K	C_p° кал/(г-атом·град)	$H_T^\circ - H_0^\circ$ кал/г-атом	S_T° кал/(г-атом·град)	$-(G_T^\circ - H_0^\circ)/T$ кал/(г-атом·град)
50	9,12±0,02	203±1	6,03±0,02	2,05±0,01
100	6,04±0,02	521±2	10,84±0,03	5,63±0,02
200	6,34±0,02	1 141±3	15,13±0,04	9,42±0,03
298,15	6,46±0,02	1 768±5	17,80±0,05	11,75±0,04
300	6,46±0,02	1 780±5	17,72±0,05	11,79±0,04
350	6,53±0,02	2 105±6	18,72±0,05	12,71±0,04
400	6,63±0,33	2 435±37	19,60±0,10	13,51±0,07
500	6,76±0,25	3 105±66	21,10±0,17	14,89±0,12
600	6,89±0,17	3 790±87	22,34±0,20	16,03±0,14
700	7,03±0,09	4 480±100	23,41±0,22	17,01±0,16
800	7,16±0,10	5 190±110	24,36±0,23	17,87±0,17
900	7,29±0,10	5 915±110	25,21±0,24	18,64±0,18
1000	7,42±0,10	6 650±100	25,99±0,24	19,34±0,19
1100	7,55±0,16	7 400±90	26,70±0,24	19,97±0,19
1200	7,69±0,20	8 160±70	27,37±0,20	20,56±0,15
1300	7,82±0,26	8 940±50	27,98±0,18	21,11±0,15
1400	7,95±0,30	9 725±60	28,57±0,15	21,62±0,14
1500	8,08±0,35	10 530±70	29,12±0,14	22,10±0,11
1600	8,21±0,39	11 340±80	29,65±0,12	22,56±0,10
1700	8,35±0,42	12 170±100	30,15±0,13	22,99±0,11
1800	8,48±0,45	13 010±130	30,63±0,15	23,40±0,12
1818	8,50±0,46	13 160±130	30,71±0,15	23,47±0,12
$\Delta H_m = 4025 \pm 201$ кал/г-атом		$\Delta S_m = 2,21 \pm 0,11$ кал/(г-атом·град)		
1818 (ж)	9,89±0,40	17 190±290	32,92±0,24	23,47±0,12
1900	9,89±0,40	18 000±320	33,36±0,26	23,89±0,13

Таблица 108

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ИТТЕРБИЯ [153]

$T, ^\circ\text{K}$	C_p° кал/(г·атом·град)	$H_T^\circ - H_0^\circ$ кал/г·атом	S_T° кал/(г·атом·град)	$-(G_T^\circ - H_0^\circ)/T$ кал/(г·атом·град)
50	4,78±0,01	122,2±0,5	3,98±0,02	1,53±0,01
100	5,74±0,02	391,9±1,2	7,68±0,02	3,76±0,02
200	6,14±0,02	990±3	11,82±0,04	6,87±0,02
298,15	6,39±0,02	1 604±5	14,31±0,04	8,93±0,03
300	6,39±0,02	1 616±5	14,35±0,04	8,96±0,03
400	6,83±0,20	2 268±7	16,22±0,05	10,55±0,03
500	7,23±0,22	2 973±8	17,79±0,05	11,84±0,03
553,15	7,34±0,66	3 360±18	18,53±0,05	12,45±0,04
$\Delta H_{tr} = 27 \pm 18$ кал/г·атом $\Delta S_{tr} = 0,05 \pm 0,03$ кал/(г·атом·град)				
553,15	6,77±0,16	3 390±20	18,58±0,05	12,45±0,04
600	6,95±0,09	3 710±20	19,14±0,05	12,96±0,04
700	7,25±0,04	4 420±20	20,24±0,05	13,93±0,04
800	7,45±0,05	5 160±30	21,22±0,05	14,77±0,05
900	7,54±0,05	5 910±30	22,10±0,05	15,54±0,05
1000	7,53±0,12	6 660±30	22,90±0,05	16,24±0,05
1033,15 (α)	7,50±0,17	6 910±35	23,14±0,05	16,45±0,05
$\Delta H_{tr} = 419 \pm 8$ кал/г·атом $\Delta S_{tr} = 0,41 \pm 0,01$ кал/(г·атом·град)				
1033,15 (β)	8,63±0,08	7 330±40	23,55±0,06	16,45±0,05
1097,15 (β)	8,63±0,08	7 880±40	24,07±0,06	16,89±0,06
$\Delta H_m = 1830 \pm 8$ кал/г·атом $\Delta S_m = 1,67 \pm 0,01$ кал/(г·атом·град)				
1097,15 (ж)	8,79±0,26	9 710±50	25,74±0,07	16,89±0,06
1100	8,79±0,26	9 730±50	25,76±0,07	16,91±0,06
1200	8,79±0,26	10 620±75	26,51±0,09	17,66±0,07
1300	8,79±0,26	11 500±100	27,21±0,11	18,37±0,08

Таблица 109

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ЛЮТЕЦИЯ [153]

$T, ^\circ\text{K}$	C_p° кал/(г·атом·град)	$H_T^\circ - H_0^\circ$ кал/г·атом	S_T° кал/(г·атом·град)	$-(G_T^\circ - H_0^\circ)/T$ кал/(г·атом·град)
1	2	3	4	5
60	4,33±0,02	119,1±0,5	3,12±0,01	1,13±0,01
100	5,40±0,02	318,4±1,3	5,64±0,02	2,45±0,01
200	6,16±0,03	905±4	9,67±0,04	5,15±0,02
298,15	6,42±0,03	1 523±6	12,18±0,05	7,08±0,03
300	6,42±0,03	1 535±6	12,22±0,05	7,11±0,03
340	6,49±0,03	1 793±7	13,03±0,05	7,76±0,03
400	6,50±0,24	2 184±40	14,09±0,12	8,63±0,04
500	6,47±0,15	2 832±60	15,54±0,17	9,88±0,04
600	6,49±0,09	3 479±70	16,72±0,18	10,92±0,05

Продолжение табл. 109

1	2	3	4	5
700	6,57±0,07	4 131±74	17,72±0,19	11,82±0,06
800	6,70±0,10	4 794±72	18,61±0,20	12,62±0,06
900	6,89±0,13	5 473±67	19,41±0,18	13,33±0,06
1000	7,14±0,15	6 174±61	20,14±0,17	13,97±0,07
1100	7,44±0,15	6 902±54	20,84±0,16	14,57±0,07
1200	7,80±0,15	7 663±51	21,50±0,15	15,11±0,08
1300	8,21±0,13	8 463±49	22,14±0,14	15,63±0,08
1400	8,68±0,19	9 307±48	22,77±0,13	16,12±0,08
1500	9,20±0,27	10 200±59	22,38±0,13	16,58±0,09
1600	9,79±0,37	11 150±70	23,99±0,13	17,02±0,09
1700	10,42±0,48	12 160±100	24,61±0,17	17,46±0,11
1800	11,12±0,61	13 240±130	25,22±0,20	17,86±0,12
1900	11,87±0,76	14 390±170	25,84±0,22	18,27±0,13

Таблица 110

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ СКАНДИЯ [153]

$T, ^\circ\text{K}$	C_p° кал/(г·атом·град)	$H_T^\circ - H_0^\circ$ кал/г·атом	S_T° кал/(г·атом·град)	$-(G_T^\circ - H_0^\circ)/T$ кал/(г·атом·град)
1	2	3	4	5
50	1,54±0,01	22,4±1,1	0,63±0,03	0,18±0,01
100	3,92±0,01	165,6±1,2	2,52±0,03	0,86±0,01
200	5,59±0,02	662,0±2,2	5,90±0,04	2,59±0,01
298,15	6,10±0,02	1 238,4±3,8	8,23±0,04	4,08±0,02
300	6,11±0,02	1 249,6±3,9	8,27±0,04	4,11±0,02
340	6,23±0,03	1 496,3±5,4	9,05±0,04	4,64±0,02
400	6,29±0,06	1 873,8±6,1	10,07±0,05	5,38±0,02
500	6,42±0,05	2 509±10	11,48±0,05	6,46±0,02
600	6,57±0,04	3 158±16	12,67±0,06	7,40±0,02
700	6,75±0,04	3 823±20	13,69±0,06	8,23±0,03
800	6,96±0,04	4 508±22	14,61±0,07	8,97±0,03
900	7,19±0,05	5 215±24	15,44±0,07	9,64±0,03
1000	7,46±0,05	5 947±28	16,21±0,07	10,26±0,04
1100	7,75±0,05	6 707±33	16,93±0,07	10,84±0,04
1200	8,07±0,06	7 498±38	17,62±0,07	11,37±0,04
1300	8,41±0,08	8 322±43	18,28±0,07	11,88±0,05
1400	8,79±0,10	9 181±44	18,92±0,07	12,36±0,05
1500	9,19±0,13	10 080±48	19,54±0,08	12,82±0,05
1600	9,62±0,15	11 020±54	20,14±0,09	13,26±0,06
1608 (α)	9,66±0,15	11 098±54	20,19±0,09	13,29±0,07
$\Delta H_{tr} = 933 \pm 67$ кал/г·атом $\Delta S_{tr} = 0,58 \pm 0,04$ кал/(г·атом·град)				
1608 (β)	10,21±0,62	12 031±86	20,78±0,10	13,29±0,10
1700	10,21±0,62	12 970±150	21,34±0,10	13,71±0,10
1800	10,21±0,62	13 990±180	21,92±0,10	14,13±0,10
1812 (β)	10,21±0,62	14 110±190	21,99±0,10	14,18±0,10

Продолжение табл. 110

1	2	3	4	5
1812 (ж)	$\Delta H_m = 3369 \pm 130$ кал/г-атом	$\Delta S_m = 1,86 \pm 0,07$ кал/(г-атом·град)		
	—	17 480 $\pm$ 230	23,85 $\pm$ 0,12	14,18 $\pm$ 0,10

Таблица 111
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ИТТРИЯ [153]

$T, ^\circ K$	C_p кал/(г-атом·град)	$H_T^\circ - H_0^\circ$ кал/г-атом	S_T° кал/(г-атом·град)	$-(G_T^\circ - H_0^\circ)/T$ кал/(г-атом·град)
50	2,88 $\pm$ 0,04	52,9 $\pm$ 0,8	1,55 $\pm$ 0,04	0,49 $\pm$ 0,02
100	4,94 $\pm$ 0,04	258 $\pm$ 3	4,32 $\pm$ 0,04	1,73 $\pm$ 0,04
200	5,99 $\pm$ 0,04	817 $\pm$ 4	8,15 $\pm$ 0,04	4,06 $\pm$ 0,04
298,15	6,35 $\pm$ 0,04	1 425 $\pm$ 7	10,62 $\pm$ 0,05	5,84 $\pm$ 0,04
300	6,36 $\pm$ 0,04	1 437 $\pm$ 7	10,66 $\pm$ 0,05	5,87 $\pm$ 0,04
340	6,47 $\pm$ 0,05	1 693 $\pm$ 8	11,46 $\pm$ 0,05	6,48 $\pm$ 0,05
400	6,52 $\pm$ 0,05	2 082 $\pm$ 9	12,51 $\pm$ 0,05	7,31 $\pm$ 0,05
500	6,67 $\pm$ 0,05	2 742 $\pm$ 10	13,98 $\pm$ 0,05	8,50 $\pm$ 0,05
600	6,83 $\pm$ 0,04	3 417 $\pm$ 13	15,21 $\pm$ 0,05	9,52 $\pm$ 0,05
700	6,99 $\pm$ 0,04	4 108 $\pm$ 16	16,28 $\pm$ 0,06	10,41 $\pm$ 0,05
800	7,16 $\pm$ 0,04	4 815 $\pm$ 21	17,22 $\pm$ 0,06	11,20 $\pm$ 0,05
900	7,33 $\pm$ 0,04	5 539 $\pm$ 25	18,08 $\pm$ 0,07	11,92 $\pm$ 0,06
1000	7,50 $\pm$ 0,05	6 280 $\pm$ 29	18,86 $\pm$ 0,07	12,58 $\pm$ 0,06
1100	7,68 $\pm$ 0,05	7 039 $\pm$ 34	19,58 $\pm$ 0,07	13,18 $\pm$ 0,06
1200	7,87 $\pm$ 0,05	7 817 $\pm$ 38	20,26 $\pm$ 0,07	13,74 $\pm$ 0,06
1300	8,06 $\pm$ 0,05	8 613 $\pm$ 43	20,89 $\pm$ 0,07	14,27 $\pm$ 0,06
1400	8,25 $\pm$ 0,08	9 428 $\pm$ 44	21,50 $\pm$ 0,08	14,76 $\pm$ 0,06
1500	8,45 $\pm$ 0,08	10 263 $\pm$ 46	22,07 $\pm$ 0,08	15,23 $\pm$ 0,07
1600	8,66 $\pm$ 0,09	11 119 $\pm$ 56	22,63 $\pm$ 0,09	15,68 $\pm$ 0,07
1700	8,87 $\pm$ 0,27	12 000 $\pm$ 67	23,16 $\pm$ 0,09	16,10 $\pm$ 0,07
1758 (α)	8,99 $\pm$ 0,27	12 510 $\pm$ 73	23,46 $\pm$ 0,10	16,34 $\pm$ 0,07
$\Delta H_{tr} = 1186 \pm 98$ кал/г-атом				
$\Delta S_{tr} = 0,67 \pm 0,08$ кал/(г-атом·град)				
1758 (β)	8,4 $\pm$ 4,8	13 700 $\pm$ 120	24,13 $\pm$ 0,13	16,34 $\pm$ 0,07
1800	8,4 $\pm$ 4,8	14 050 $\pm$ 120	24,32 $\pm$ 0,13	16,51 $\pm$ 0,07
1803 (β)	8,4 $\pm$ 4,8	14 080 $\pm$ 120	24,34 $\pm$ 0,13	16,53 $\pm$ 0,07
$\Delta H_m = 2732 \pm 135$ кал/г-атом				
$\Delta S_m = 1,52 \pm 0,07$ кал/(г-атом·град)				
1803 (ж)	10,29 $\pm$ 0,41	16 810 $\pm$ 170	25,86 $\pm$ 0,15	16,53 $\pm$ 0,07
1900	10,29 $\pm$ 0,41	17 840 $\pm$ 180	26,40 $\pm$ 0,15	17,01 $\pm$ 0,08
2000	10,29 $\pm$ 0,41	18 870 $\pm$ 190	26,93 $\pm$ 0,15	17,49 $\pm$ 0,08

Энергия диссоциации газообразных молекул

Как показали масс-спектрометрические исследования состава пара над жидким лантаном, пар лантана представляет собой одноатомный газ [58]. При температурах 2000—2300° К Верхежен с сотрудниками [149] наблюдал молекулы La_2 . Энергия диссоциации молекул лантана равна $57,6 \pm 5$ ккал/моль.

В паре над металлическим скандием Акерман [58] обнаружил масс-спектрометрическим методом при 1420—1845° К только одиночные атомы. Верхежен и др. [149] обнаружили в парах над жидким скандием молекулы Sc_2 при 2000—2300° К. В работе дана оценка значения энергии диссоциации D_0° молекул скандия ($25,9 \pm \pm 5$ ккал/моль).

Масс-спектрометрическим методом при температурах 1720—2050° К было определено, что пар иттрия состоит из атомов [58]. При более высоких температурах 2270—2300° К в паре иттрия возможно существование молекул Y_2 [149]. Энергия диссоциации молекул иттрия равна $37,3 \pm 5$ ккал/моль.

Глава II

ГАЛОГЕНИДЫ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ,
СКАНДИЯ И ИТТРИЯ

§ 5. ФТОРИДЫ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ, СКАНДИЯ И ИТТРИЯ

Кристаллическая структура, плотность,
температура превращения и плавления

Редкоземельные элементы образуют с фтором фториды состава LnF_3 , LnF_2 и LnF_4 . Дифториды известны для европия [1—3] и самария [4], тетрафториды — для церия [5] и тербия [5, 6], а трифториды образуют все редкоземельные элементы, а также скандий и иттрий. Сведения о границах фазовых областей фторидов чрезвычайно ограничены. Стесовский [4] установил, что в системе SmF_2 — SmF_3 существуют три нестехиометрические фазы: кубическая $\text{SmF}_{2,00-2,14}$, тетрагональная $\text{SmF}_{2,35}$ и ромбоэдрическая $\text{SmF}_{2,41-2,46}$. Сведения о кристаллической структуре и плотности фторидов приведены в табл. 112 и 113.

Трифториды иттрия, самария, европия, гадолиния, тербия, диспрозия, гольмия, эрбия, тулия, иттербия и лютеция существуют в двух модификациях: низкотемпературной орторомбической и высокотемпературной гексагональной [8, 9, 16]. Тома и Брантон [9] изучали превращения с помощью высокотемпературного вакуумного рентгеновского дифрактометра, а Спеддинг и Хендерсон [8] — с помощью дифференциального термического анализа. Данные по температурам превращений приведены в табл. 114 и 115.

В табл. 116 содержатся сведения об энтальпии и энтропии переходов и плавления трифторидов редкоземельных элементов, скандия и иттрия.

Давление насыщенного пара

Испарение фторидов редкоземельных элементов исследовано в работах [20—31] методами Кнудсена и Лэнгмюра, статическим, масс-спектрометрическим, торзионным или их комбинацией. Газовая фаза состояла в основном из молекул LnF_3 и небольшого количества димеров Ln_2F_6 . Данные по давлению пара над фторидными фазами представлены в табл. 117.

В табл. 118 приведены значения энтальпии и энтропии реакций испарения и возгонки и других реакций с участием фторидов редкоземельных элементов, полученные из данных по испарению.

Таблица 112

ПАРАМЕТРЫ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ ФТОРИДОВ Р.З.Э.
ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

Соединение	Кристаллическая структура	Параметры решетки, Å			Литературный источник
		a	b	c	
1	2	3	4	5	6
YF_3	Орторомб.	$6,353 \pm 0,003$	$6,850 \pm 0,03$	$4,393 \pm 0,003$	[7]
	Гексаг.	$6,367$	$6,859$	$4,394$	[8]
		$7,13 \pm 0,01^*$	—	$8,45 \pm 0,01^*$	[9]
LaF_3	Тригональн.	$7,186 \pm 0,001$	—	$7,352 \pm 0,001$	[10]
	»	$7,117 \pm 0,007$	—	$7,377 \pm 0,007$	[11]
	»	$7,190 \pm 0,002$	—	$7,367 \pm 0,002$	[12, 13]
	»	$7,185 \pm 0,001$	—	$7,351 \pm 0,001$	[14]
	»	$7,186$	—	$7,352$	[8]
CeF_4	Монокл.	$12,6$	$10,6$	$8,3$ ($\beta = 126^\circ$)	[5]
CeF_3	Гексаг.	$7,112$	—	$7,279$	**
	»	$7,114 \pm 0,007$	—	$7,280 \pm 0,007$	[11]
	»	$7,075$	—	$7,238$	**
	»	$7,061 \pm 0,007$	—	$7,196 \pm 0,007$	[11]
	»	$7,078$	—	$7,239$	[8]
NdF_3	Гексаг.	$7,030 \pm 0,001$	—	$7,200 \pm 0,001$	[10]
	»	$7,114 \pm 0,007$	—	$7,280 \pm 0,007$	[11]
	»	$7,030$	—	$7,200$	[8]
SmF_2 — $\text{SmF}_{3,4}$	Кубич.	$5,867 \div 5,841 \pm 0,005$	—	—	[4]

Продолжение табл. 112

1	2	3	4	5	6
SmF _{2,35}	Тетраг.	4,106±0,005	—	5,825±0,005	[4]
SmF _{2,41} —SmF _{2,46}	Ромбоэдр.	7,124±7,096±0,005	$\alpha = 33,40^\circ \div 33,23^\circ$	—	[4]
SmF ₃	Орторомб. Гексаг. » »	6,669±0,003 6,956 6,99 7,07±0,01 *	7,059±0,003 — — —	4,405±0,003 7,120 7,16 7,24±0,01 *	[7] [7] [11] [9]
EuF ₃	Орторомб. Гексаг. »	6,622±0,003 6,916 7,04±0,01 *	7,019±0,003 — —	4,396±0,003 7,091 7,26±0,01 *	[7] [7] [9]
EuF ₂	Кубич. »	5,796±0,006 5,823	—	—	[11]
GdF ₃	Орторомб.	3,803	6,324	7,435	[2] [3]
TbF ₄	» » Гексаг.	6,570±0,003 6,575 7,06±0,01 *	6,984±0,003 6,985 —	4,393±0,003 4,391 7,20±0,01 *	[7] [8] [9]
	Монокл.	12,11±0,06	10,15±0,05	7,92±0,04 ($\beta = 126,1^\circ$) 7,9 ($\beta = 126^\circ$)	[6]
	Монокл.	12,1	10,3	—	[5]
TbF ₃	Орторомб. Гексаг.	6,513±0,003 7,03±0,01 *	6,949±0,003 —	4,384±0,003 7,10±0,01 *	[7] [9]
DyF ₃	Орторомб. Гексаг.	6,460±0,003 7,01±0,01 *	6,906±0,003 —	4,376±0,003 7,05±0,01	[7] [9]

Продолжение табл. 112

1	2	3	4	5	6
HoF ₃	Орторомб. » Гексаг. »	6,404±0,003 6,405 6,833 7,01±0,01 *	6,875±0,003 6,874 — —	4,379±0,003 4,378 6,984 7,08±0,01 *	[7] [8] [7] [9]
ErF ₃	Орторомб. Гексаг.	6,354±0,003 6,97±0,01 *	6,846±0,003 —	4,380±0,003 8,27±0,01 *	[7] [9]
TmF ₃	Орторомб. Гексаг. »	6,283±0,003 6,763 7,03±0,01 *	6,811±0,003 — —	4,408±0,003 6,927 8,35±0,01	[7] [7] [9]
YbF ₃	Орторомб. Гексаг.	6,216±0,003 6,99±0,01 *	6,786±0,003 —	4,434±0,003 8,32±0,01 *	[7] [9]
LuF ₃	Орторомб.	6,151±0,003 6,145	6,758±0,003 6,761	4,467±0,003 4,472	[7] [8]

* При температуре на 10—15 град. выше температуры превращения. ** Н. Е. Swanson, цит. по [9].

Таблица 113
ПЛОТНОСТЬ (РЕНТГЕНОВСКАЯ) ФТОРИДОВ Р. З. Э. ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

Соединение	Тип структуры	Плотность, г/см ³	Литературный источник	Соединение	Тип структуры	Плотность, г/см ³	Литературный источник
YF ₃	Орторомб.	5,069	[7]	TbF ₄	Монокл.	5,95	[5]
LaF ₃	Гексаг.	5,936	[10]	TbF ₃	Орторомб.	7,236	[7]
	»	5,918	[13]	DyF ₃	»	7,465	[7]
	»	5,890 *	[13]	HoF ₃	Гексаг.	7,644	[7]
	»	5,938	[14]			7,829	[7]
NdF ₃	Гексаг.	6,506	[10]	ErF ₃	Орторомб.	7,814	[7]
	»	6,20 *	[15]	TmF ₃	Гексаг.	7,971	[7]
SmF ₃	Орторомб.	6,61	[10]			8,220	[7]
	»	6,643	[7]	YbF ₃	Орторомб.	8,17	[10]
	Гексаг.	6,925	[7]			8,168	[7]
	»	6,82	[11]	LuF ₃	Орторомб.	8,332	[7]
EuF ₃	Орторомб.	6,793	[7]				
	Гексаг.	7,088	[7]				
GdF ₃	Орторомб.	7,047	[7]				

* Из пикнометрических данных.

Таблица 114
ТЕМПЕРАТУРА ПРЕВРАЩЕНИЯ ТРИФТОРИДОВ
РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ
 $\text{LnF}_3 \text{ орторомб} \rightleftharpoons \text{LnF}_3 \text{ гексаг}$

Соединение	Температура, °К	Литературный источник	Соединение	Температура, °К	Литературный источник
YF ₃	1350±3	[8]	HoF ₃	1343±6	[9]
	1319	[16]	ErF ₃	1348±6	[9]
SmF ₃	1325±6	[9]		1369	[16]
EuF ₃	828±6	[9]	TmF ₃	1303±6	[9]
GdF ₃	973±6	[9]		1316	[16]
	1173±6	[9]	YbF ₃	1258±6	[9]
	1347±3	[8]		1223	[16]
	1350	[16]	LuF ₃	1218±6	[9]
TbF ₃	1223±6	[9]		1230±3	[8]
DyF ₃	1303±6	[9]		1200	[16]

Таблица 115
ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ ТРИФТОРИДОВ
РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Соединение	Температура, °К	Литературный источник	Соединение	Температура, °К	Литературный источник
ScF ₃	1788	[16]	SmF ₃	1579	[16]
YF ₃	1425	[16]	EuF ₃	1549	[16]
	1417	[9]	GdF ₃	1504	[16]
	1428±3	[8]		1503±3	[8]
	1421	[17]	TbF ₃	1445	[16]
LaF ₃	1766	[16]	DyF ₃	1427	[16]
	1766±3	[8]	HoF ₃	1416	[16]
CeF ₃	1703	[16]		1416±3	[8]
	1710±5	[18]	ErF ₃	1413	[16]
	1710±4	[19]	TmF ₃	1431	[16]
PrF ₃	1668	[16]	YbF ₃	1430	[16]
	1672±3	[8]	LuF ₃	1455	[16]
NdF ₃	1647	[16]		1457±3	[8]
	1650±3	[8]			

Таблица 116

ЭНТАЛЬПИЯ И ЭНТРОПИЯ ПЕРЕХОДОВ И ПЛАВЛЕНИЯ ТРИФТОРИДОВ
РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ, ПО ДАННЫМ РАБОТЫ [8]

Соединение	T_{tr} , °K	ΔH_{tr}° , кал/моль	ΔS_{tr}° , э. е.	T_m , °K	ΔH_m , кал/моль	ΔS_m , э. е.
YF ₃	1350±3	7750±100	5,74±0,1	1428±3	6 685±100	4,68±0,1
LaF ₃	—	—	—	1766±3	12 009±100	6,80±0,1
PrF ₃	—	—	—	1672±3	13 699±100	8,19±0,1
NdF ₃	—	—	—	1650±3	13 075±100	7,92±0,1
GdF ₃	1347±3	307±100	0,23±0,1	1503±3	12 041±100	8,01±0,1
HoF ₃	1343±6*	—	—	1416±3	13 459±100	9,50±0,1
LuF ₃	1230±3	5986±100	4,87±0,1	1457±3	7 231±100	4,96±0,1

* По данным работы [16].

Таблица 117

ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА ФТОРИДОВ Р. З. Э. $\lg P$ (мм рт. ст.) = $A + B/T$

Соединение	Метод	Температурный интервал, °K	A	B	Литературный источник
1	2	3	4	5	6
ScF ₃ (тв)	Эффузионный Кнудсена и Лэнгмюра, масс-спектрометрический	1172—1402	12,31±0,33	19 380±420	[23]
ScF ₃ (тв)	Эффузионный Кнудсена, торзионный	1213—1303	11,54	17 910	[20]

Продолжение табл. 117

1	2	3	4	5	6
ScF ₃ (тв)	Статический	1202—1453	9,13±0,08	10 118±100	[25]
YF ₃ (тв)	Эффузионный Кнудсена и Лэнгмюра, масс-спектрометрический	1256—1343	12,65±0,23	21 850±300	[23]
YF ₃ (тв)	Эффузионный Кнудсена, торзионный	1353—1420	10,37	18 600	[20]
YF ₃ (ж)	То же	1430—1513	13,13	21 680	[20]
LaF ₃ (тв)	Эффузионный Кнудсена и Лэнгмюра, масс-спектрометрический	1200—1434	11,08±0,15	20 020±200	[23]
LaF ₃ (тв)	Эффузионный Кнудсена, торзионный	1343—1493	9,56±0,02	17 850±100	[24]
LaF ₃ (тв)	То же	1340—1650	12,489±0,065	21 730±90	[28]
LaF ₃ (тв)	»	1353—1513	9,87	17 800	[20]
LaF ₃ * (тв)	Масс-спектрометрический	1220—1780	12,489±0,065	21 730±90	[30]
CeF ₃ (тв)	Эффузионный Кнудсена, торзионный	1373—1634	12,086±0,092	20 460±140	[22]
CeF ₃ (тв)	То же	1343—1493	11,73±0,02	20 000±100	[24]
PrF ₃ (тв)	»	1343—1493	10,00±0,02	18 000±100	[24]
PrF ₃ (тв)	Эффузионный Кнудсена и Лэнгмюра, торзионный	1424—1586	12,251±0,082	21 090±120	[26]

1	2	3	4	5	6
NdF ₃ (тв)	Эффузионный Кнудсена, торзионный	1343—1493	9,51±0,02	17 700±100	[24]
NdF ₃ (тв)	Эффузионный Кнудсена, масс-спектрометрический	1383—1520	10,91±0,17	18 730±250	[29]
DyF ₃ (тв)	Эффузионный Кнудсена, торзионный, масс-спектрометрический	1314—1386	13,601±0,229	23 250±310	[21]
DyF ₃ (ж)	То же	1426—1622	10,419±0,209	18 420±320	[21]
HoF ₃ (тв)	»	1278—1416	13,531±0,245	23 090±330	[21]
HoF ₃ (ж)	»	1416—1499	10,214±0,330	18 470±480	[21]
ErF ₃ (тв)	»	1311—1413	13,561±0,391	23 390±540	[21]
ErF ₃ (ж)	»	1413—1521	10,658±0,186	19 300±270	[21]
TmF ₃ (тв)	Масс-спектрометрический	1273—1423	11,12±0,27	19 600±360	[27]
YbF ₃ (тв)	То же	1273—1423	10,63±0,22	18 670±297	[27]
LuF ₃ (тв)	»	1273—1423	12,29±0,10	21 000±119	[27]

* Для реакции 2LaF₃ (тв) → La₂F₆ (газ).

Таблица 118

ЭНТАЛЬПИЯ И ЭНТРОПИЯ АГРЕГАТНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ.
И РЕАКЦИЙ С УЧАСТИЕМ ФТОРИДОВ Р.З.Э.

Агрегатное превращение или реакция	Температура, °К	ΔH_T° , кал/моль	ΔS_T° , э. е./моль	Литературный источник
1	2	3	4	5
ScF ₃ (тв) → ScF ₃ (г)	1290 1290 1409 1202—1453 298 298	89±3 88,7±1,9 * 81,7±1 46,2±0,5 * 101±5 87,9	— 43,2±2,5 * 40,8±1 — — 48,8	[23] [23] [20] [25] [23] [20]
YF ₃ (тв) → YF ₃ (г)	1332 1409 298 298	100±3 99,0±3 115±5 105,2	44,7±1 * 44,2±2 — 52,2	[23] [20] [23] [20]
YF ₃ (ж) → YF ₃ (г)	1409	84,7±1	35,5±1	[20]
LaF ₃ (тв) → LaF ₃ (г)	1324 1470 1340—1650 1409 298 298 298	92±2 81,3 99,5 81,7±1 108±5 107±4 87,9	37,5±0,7 * 30,3 44,0 30,3±1 — 53,2±0,3 * 39,3	[23] [24] [28] [20] [23] [28] [20]
2LaF ₃ (тв) → La ₂ F ₆ (г)	1577	122,1±1,1	38,4±1,0	[30]
2LaF ₃ (г) → La ₂ F ₆ (г)	1577	—71,3±1,1	—45,6±1,8	[30]
CeF ₃ (тв) → CeF ₃ (г)	1373—1634 1470 298 298	93,6 91,5 102,2±3 * 99,7±3 **	42,1 38,5 — —	[22] [24] [22] [22]
PrF ₃ (тв) → PrF ₃ (г)	1470 1450 298 298	82,3 96,5 106,6 * 103,3 *	33,5 42,9 — —	[24] [26] [26] [26]
NdF ₃ (тв) → NdF ₃ (г)	1470 1448 298	81,4 85,7±1,1 95,6±4	32,4 36,7 —	[24] [29] [29]
3NdF (г) = 2Nd (г) + NdF ₃ (тв)	1455 298	—126,6±5,1 —142,8±5,1	— —	[29] [29]
NdF ₃ (г) + 2Nd (г) = 3NdF (г)	1455 298	34,0±2,5 43,4±3	— —	[29] [29]

Продолжение табл. 118

1	2	3	4	5
$2\text{NdF}_3(\text{r}) + \text{Nd}(\text{r}) = 3\text{NdF}_2(\text{r})$	1455 298	$41,7 \pm 2,8$ $45,2 \pm 3$	— —	[29] [29]
$\text{DyF}_3(\text{тв}) \rightarrow \text{DyF}_3(\text{r})$	1356 298	$106,4 \pm 1,5$ 114 ± 3	$49,1$ 60 ± 5	[21] [21]
$\text{DyF}_3(\text{ж}) \rightarrow \text{DyF}_3(\text{r})$	1523	$84,3 \pm 1,5$	—	[21]
$\text{HoF}_3(\text{тв}) \rightarrow \text{HoF}_3(\text{r})$	1366 298	$105,6 \pm 1,5$ 113 ± 3	$48,7$ $59,5$	[21] [21]
$\text{HoF}_3(\text{ж}) \rightarrow \text{HoF}_3(\text{r})$	1465	$84,5 \pm 2,2$	—	[21]
$3\text{HoF}(\text{r}) \rightarrow 2\text{Ho}(\text{r}) + \text{HoF}_3(\text{тв})$	1369 298	$-127,6 \pm 2,0$ $-141,8 \pm 5,0$	— —	[31] [31]
$3\text{HoF}(\text{r}) \rightarrow 2\text{Ho}(\text{r}) + \text{HoF}_3(\text{r})$	1369 298	$-21,0 \pm 4,1$ $-31,2 \pm 6,0$	— —	[31] [31]
$3\text{HoF}_2(\text{r}) = 2\text{HoF}_3(\text{r}) + \text{Ho}(\text{r})$	1369 298	$17,0 \pm 2,3$ $22,0 \pm 5,7$	— —	[31] [31]
$\text{HoF}_2(\text{r}) + \text{Ho}(\text{r}) = 2\text{HoF}(\text{r})$	1369 298	$3,1 \pm 2,3$ $4,5 \pm 2,3$	— —	[31] [31]
$\text{Ho}(\text{r}) + \text{DyF}(\text{r}) = \text{HoF}(\text{r}) + \text{Dy}(\text{r})$	1446 298	$-2,7 \pm 1,2$ $-2,7 \pm 1,2$	— —	[31] [31]
$\text{HoF}(\text{r}) + \text{Er}(\text{r}) = \text{Ho}(\text{r}) + \text{ErF}(\text{r})$	1446 298	$-6,0 \pm 1,0$ $-6,0 \pm 1,0$	— —	[31] [31]
$\text{HoF}_2(\text{r}) + \text{Er}(\text{r}) = \text{Ho}(\text{r}) + \text{ErF}_2(\text{r})$	1446 298	$-4,6 \pm 1,4$ $-4,6 \pm 1,4$	— —	[31] [31]
$\text{HoF}_3(\text{r}) + \text{Er}(\text{r}) = \text{Ho}(\text{r}) + \text{ErF}_3(\text{r})$	1446 298	$-5,2 \pm 1,6$ $-5,2 \pm 1,6$	— —	[31] [31]
$\text{ErF}_3(\text{тв}) \rightarrow \text{ErF}_3(\text{r})$	1373 298	$107,0 \pm 2,5$ 114 ± 3	$48,9$ 60 ± 5	[21] [21]
$\text{ErF}_3(\text{ж}) \rightarrow \text{ErF}_3(\text{r})$	1461	$88,3 \pm 1,2$	—	[21]
$\text{TmF}_3(\text{тв}) \rightarrow \text{TmF}_3(\text{r})$	1353 298	$89,7 \pm 1,6$ 97 ± 3	$37,7 \pm 2$ —	[27] [27]
$\text{YbF}_3(\text{тв}) \rightarrow \text{YbF}_3(\text{r})$	1362 298	$85,5 \pm 1,4$ 93 ± 3	$35,5 \pm 1,0$ —	[27] [27]
$\text{LuF}_3(\text{тв}) \rightarrow \text{LuF}_3(\text{r})$	1368 298	$96,1 \pm 0,5$ 104 ± 3	$43,1 \pm 2,1$ —	[27] [27]

* По II закону. ** По III закону.

Теплоемкость

Низкотемпературную теплоемкость трифторида церия CeF_3 измеряли Кинг и Христиансен [32] в интервале температур от 51 до 298° К и Веструм и Биль [33] в интервале температур от 10 до 300° К. Данные Веструма и Биля [33] приведены в табл. 119.

Таблица 119

ЭНТАЛЬПИЯ, ТЕПЛОЕМКОСТЬ, ЭНТРОПИЯ
И ПРИВЕДЕННЫЙ ПОТЕНЦИАЛ ТРИФТОРИДА ЦЕРИЯ

Температура, °К	$H_T^\circ - H_0^\circ$, кал/моль	C_p , кал/(моль·град)	S_T° , э. е.	$-(G_T^\circ - H_0^\circ)/T$, кал/(моль·град)
10	0,236	0,094	0,032	0,008
15	1,289	0,362	0,113	0,027
20	4,103	0,782	0,272	0,067
25	9,005	1,128	0,490	0,131
30	16,635	1,805	0,768	0,213
35	27,252	2,455	1,094	0,315
40	41,297	3,172	1,468	0,435
45	59,05	3,933	1,885	0,573
50	80,67	4,720	2,340	0,727
60	135,84	6,815	3,342	1,078
70	206,88	7,886	4,434	1,478
80	293,33	9,391	5,586	1,919
90	394,37	10,80	6,714	2,392
100	508,9	12,09	7,980	2,891
110	635,8	13,26	9,188	3,408
120	773,7	14,31	10,388	3,940
130	921,7	15,26	11,572	4,482
140	1078,6	16,11	12,734	5,030
150	1243,7	16,88	13,873	5,581
160	1415,9	17,56	14,984	6,135
170	1594,6	18,17	16,070	6,687
180	1779,0	18,70	17,121	7,238
190	1968,5	19,18	18,145	7,785
200	2162,4	19,61	19,140	8,328
210	2360,5	20,00	20,106	8,866
220	2562,3	20,36	21,05	9,398
230	2767,5	20,68	21,96	9,925
240	2975,8	20,97	22,84	10,444
250	3186,8	21,24	23,71	10,958
260	3400,6	21,50	24,54	11,464
270	3616,8	21,74	25,36	11,94
273,15	3685	21,81	25,61	12,12
280	2853,3	21,96	26,15	12,456
290	4055,8	22,16	26,93	12,942
298,15	4237	22,34	27,54	13,33
300	4278,5	22,37	27,68	13,421

Для других фторидов редкоземельных элементов данных по низкотемпературной теплоемкости нет.

Значения теплоемкости при высоких температурах, рассчитанные из данных по энтальпии [8, 34], приведены в табл. 120.

Таблица 120
ТЕПЛОЕМКОСТЬ ТРИФТОРИДОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Температура, °К

Соединение

400 500 600 700 800 900 1000 1100 1200 1300 1400 1500 1600 1700 1800 1850

Литературный источник

YF ₃ (тв)	23,62	24,11	24,45	24,73	24,97	25,19	25,40	25,60	25,80	25,99	29,20	—	—	—	—	—	[8]
YF ₃ (ж)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	31,95	31,95	31,95	31,95	31,95	[8]
LaF ₃ (тв)	24,35	24,11	24,24	24,54	24,93	25,37	25,28	26,26	27,66	29,36	31,28	33,36	35,56	37,85	—	—	[8]
LaF ₃ (ж)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	80,78	80,78	[8]
CeF ₃ (тв)	—	23,68	24,70	25,49	26,13	26,72	27,25	27,76	28,24	28,72	—	—	—	—	—	—	[34]
CeF ₃ (ж)	—	25,46	25,85	26,24	26,63	27,02	27,41	27,80	28,19	28,58	—	—	—	—	—	—	[34]
PrF ₃ (тв)	25,00	25,04	25,28	25,62	26,02	26,44	26,68	27,33	27,80	28,26	28,73	29,21	29,68	—	—	—	[8]
PrF ₃ (ж)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	31,25	31,26	31,26	[8]
NdF ₃ (тв)	—	24,41	25,28	25,98	26,59	27,15	27,67	28,18	28,67	29,14	—	—	—	—	—	—	[34]
NdF ₃ (ж)	24,41	24,18	24,46	24,97	25,60	26,31	27,06	27,84	28,64	29,46	30,28	31,12	31,96	—	—	—	[8]
GdF ₃ (тв)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	[34]
GdF ₃ (ж)	—	25,06	25,71	26,32	26,92	27,52	28,20	28,68	29,26	29,84	—	—	—	—	—	—	[8]
DyF ₃ (тв)	22,48	23,01	23,52	24,03	24,53	25,03	25,52	26,02	26,51	27,00	28,22	30,04	—	—	—	—	[34]
DyF ₃ (ж)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	[8]
HoF ₃ (тв)	—	24,07	24,98	25,71	26,34	26,92	27,47	28,00	28,51	29,00	—	—	—	—	—	—	[34]
HoF ₃ (ж)	22,44	23,58	24,21	24,60	24,85	25,02	25,15	25,25	25,33	25,39	30,93	—	—	—	—	—	[8]
YbF ₃ (тв)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	[34]
YbF ₃ (ж)	—	24,30	25,01	25,61	26,15	26,65	27,14	27,60	28,06	—	—	—	—	—	—	—	[8]
LuF ₃ (тв)	22,06	22,84	23,50	24,10	24,66	25,51	25,74	26,27	26,80	25,44	25,44	—	—	—	—	—	[34]
LuF ₃ (ж)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	26,16	29,28	31,74	33,67	34,48	[8]

В табл. 121 представлены коэффициенты уравнений температурной зависимости теплоемкости трифторидов редкоземельных элементов.

Таблица 121

КОЭФФИЦИЕНТЫ УРАВНЕНИЙ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ
ТЕПЛОЕМКОСТИ ТРИФТОРИДОВ Р. З. Э.:

$$C_p = A + BT + CT^{-2} \text{ кал/(моль·град)}$$

Соединение	A	B·10 ³	C·10 ⁻³	Темпера- турный интервал, °К	Литера- турный источник
YF ₃ (тв)	23,76	1,775	-1,358	373—1350	[8]
YF ₃ (тв)	-76,35	50,86	673,5	1350—1428	[8]
YF ₃ (ж)	31,95	—	—	1428—1873	[8]
LaF ₃ (тв)	24,32	0,872	-0,7083	373—950	[8]
LaF ₃ (тв)	-12,37	27,46	101,9	950—1766	[8]
LaF ₃ (ж)	173,69	-33,98	-1028	1766—1873	[8]
LaF ₃ (г)	21,42	0,406	3,88	300—1800	[28]
CeF ₃ (тв)	23,5305	4,2114	-4,9002	575—1373	[34]
PrF ₃ (тв)	23,5131	3,8948	—	727—1243	[34]
PrF ₃ (тв)	21,81	4,876	1,988	373—1672	[8]
PrF ₃ (ж)	28,65	1,004	25,91	1672—1863	[8]
NdF ₃ (тв)	23,6181	4,4112	-3,5454	726—1324	[34]
NdF ₃ (тв)	17,92	8,656	4,847	373—1650	[8]
NdF ₃ (ж)	44,09	-1,0574	-28,5	1650—1873	[8]
GdF ₃ (тв)	22,4684	5,6964	-0,0475	576—1249	[34]
GdF ₃ (тв)	20,63	4,908	-0,193	373—1347	[8]
GdF ₃ (тв)	-408,98	207,4	2878	1347—1503	[8]
GdF ₃ (ж)	28,49	-0,213	-4,535	1503—1863	[8]
DyF ₃ (тв)	23,2172	4,617	-3,6356	576—1173	[34]
HoF ₃ (тв)	25,54	0,115	-5,040	373—1343	[8]
HoF ₃ (тв)	39,04	-3,932	-51,44	1343—1416	[8]
HoF ₃ (тв)	22,85	0,039	0,8509	1416—1843	[8]
YbF ₃ (тв)	23,0737	4,290	-2,2854	577—1175	[34]
LuF ₃ (тв)	20,80	5,070	-1,219	373—1230	[8]
LuF ₃ (тв)	25,06	0,191	2,172	1230—1457	[8]
LuF ₃ (ж)	69,69	-7,636	-721,7	1457—1863	[8]

Таблица 123

КОЭФФИЦИЕНТЫ УРАВНЕНИЙ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ЭНТАЛПИИ ТРИФТОРИДОВ Р.З.Э. И ИТРИЯ:

$$H_T^\circ - H_{298}^\circ = A + BT + CT^2 + DT^{-1} \text{ кал/моль}$$

Соединение	A	B	C	D	Температурный интервал, °K	Литературный источник
YF ₃ (тв)	-7 719	23,76	8,876 · 10 ⁻⁴	1,358 · 10 ⁵	373—1350	[8]
YF ₃ (ж)	140 400	-76,35	2,543 · 10 ⁻²	-6,735 · 10 ⁷	1350—1428	[8]
YF ₃ (ж)	-2 852	31,96	-3,082 · 10 ⁻⁶	1,150 · 10 ⁴	1428—1873	[8]
LaF ₃ (тв)	-7 534	24,32	4,359 · 10 ⁻⁴	7,083 · 10 ⁴	373—950	[8]
LaF ₃ (ж)	26 120	-12,37	1,373 · 10 ⁻²	-1,019 · 10 ⁷	950—1766	[8]
LaF ₃ (ж)	-258 600	173,69	-1,699 · 10 ⁻²	1,028 · 10 ⁸	1766—1873	[8]
CeF ₃ (тв)	-8 846,7	23,5305	2,1057 · 10 ⁻³	4,9002 · 10 ⁵	575—1373	[34]
PrF ₃ (тв)	-7 185,8	23,5131	1,9474 · 10 ⁻³	—	727—1243	[34]
PrF ₃ (ж)	-5 802	21,81	2,438 · 10 ⁻³	-1,988 · 10 ⁵	373—1672	[8]
PrF ₃ (ж)	3 299	28,65	5,020 · 10 ⁻⁴	-2,591 · 10 ⁶	1672—1863	[8]
NdF ₃ (тв)	-8 426,9	23,6181	2,2056 · 10 ⁻³	3,5454 · 10 ⁵	726—1324	[34]
NdF ₃ (ж)	-4 131	17,92	4,328 · 10 ⁻³	-4,847 · 10 ⁵	373—1650	[8]
NdF ₃ (ж)	-23 032	44,09	-5,287 · 10 ⁻⁴	2,850 · 10 ⁵	1650—1873	[8]
GdF ₃ (тв)	-7 169,6	22,4684	2,8482 · 10 ⁻³	0,0475 · 10 ⁵	576—1249	[34]
GdF ₃ (ж)	6 537	20,63	2,454 · 10 ⁻³	1,930 · 10 ⁴	373—1347	[8]
GdF ₃ (ж)	602 471	-408,98	1,037 · 10 ⁻¹	-2,878 · 10 ⁸	1347—1503	[8]
DyF ₃ (тв)	-336	28,49	-1,063 · 10 ⁻⁴	4,535 · 10 ⁵	1503—1863	[8]
DyF ₃ (ж)	-8 347,2	23,2172	2,3085 · 10 ⁻³	3,6356 · 10 ⁵	576—1173	[34]
HoF ₃ (тв)	-9 198	25,54	5,746 · 10 ⁻⁵	5,040 · 10 ⁵	373—1343	[8]
HoF ₃ (ж)	-27 170	39,04	-1,966 · 10 ⁻³	5,144 · 10 ⁵	1343—1416	[8]
HoF ₃ (ж)	8 917	22,85	1,949 · 10 ⁻⁵	-8,509 · 10 ⁴	1416—1843	[8]
YbF ₃ (тв)	-7 837,0	23,0737	2,1451 · 10 ⁻³	2,2854 · 10 ⁵	577—1175	[34]
LuF ₃ (тв)	-6 812	20,80	2,535 · 10 ⁻³	1,219 · 10 ⁶	373—1230	[8]
LuF ₃ (ж)	-2 108	25,06	9,514 · 10 ⁻⁵	-2,172 · 10 ⁵	1230—1457	[8]
LuF ₃ (ж)	-101 300	69,69	-3,818 · 10 ⁻³	7,217 · 10 ⁷	1457—1863	[8]

Таблица 124

ЭНТРОПИЯ ТРИФТОРИДОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ И ИТРИЯ

Соединение	$S_T^\circ - S_{298}^\circ$, э. е., при температурах, °K															Литературный источник
	400	500	600	700	800	900	1000	1100	1200	1300	1400	1500	1600	1700	1800	1850
YF ₃ (тв)	6,84	12,16	16,59	20,38	23,70	26,65	29,32	31,75	33,98	36,06	43,84	—	50,67	52,74	54,67	—
YF ₃ (ж)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	56,50	57,37
LaF ₃ (тв)	7,31	12,71	17,12	20,87	24,17	27,14	29,80	32,25	34,60	36,88	39,12	41,35	43,57	45,80	—	—
LaF ₃ (ж)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	55,61	57,82
CeF ₃ (ж)	—	11,29	15,65	19,52	22,96	26,08	28,92	31,54	33,98	36,26	—	—	—	—	—	[34]
PrF ₃ (тв)	—	12,94	17,61	21,63	25,16	28,31	31,18	33,81	36,25	38,52	—	—	—	—	—	[34]
PrF ₃ (ж)	7,41	12,99	17,58	21,50	24,95	28,04	30,84	33,43	35,82	38,07	40,18	42,18	44,08	—	—	[8]
PrF ₃ (ж)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	54,10	55,89	56,75
NdF ₃ (тв)	—	11,82	16,35	20,30	23,81	26,97	29,86	32,52	35,00	37,31	—	—	—	—	—	[34]
NdF ₃ (ж)	7,37	12,78	17,21	21,02	24,39	27,45	30,26	32,87	35,33	37,65	39,87	41,98	44,02	—	—	[8]
NdF ₃ (ж)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	56,53	57,65
GdF ₃ (тв)	—	12,53	17,16	21,17	24,72	27,93	30,86	33,57	36,08	38,45	—	—	—	—	—	[34]
GdF ₃ (ж)	6,53	11,60	15,84	19,50	22,74	25,66	28,32	30,78	33,07	35,21	37,50	39,48	—	—	—	[8]
GdF ₃ (ж)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	49,31	51,00	52,60
DyF ₃ (тв)	—	11,62	16,09	20,00	23,47	26,61	29,47	32,12	34,57	36,87	—	—	—	—	—	[34]
HoF ₃ (тв)	—	11,41	15,77	19,54	22,84	25,78	28,42	30,82	33,02	35,05	37,12	—	—	—	—	[8]
HoF ₃ (ж)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	52,48	53,11
YbF ₃ (тв)	—	11,97	16,46	20,36	23,82	26,92	29,76	32,37	34,79	36,84	—	—	—	—	—	[34]
LuF ₃ (тв)	6,33	11,34	15,57	19,24	22,49	25,43	28,11	30,59	32,90	39,84	41,72	—	—	—	—	[8]
LuF ₃ (ж)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	48,44	50,23	52,08	53,95	54,89

Таблица 126

ЭНТАЛЬПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ФТОРИДОВ
РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ, СКАНДИЯ И ИТТРИЯ

Соединение	Метод	$-\Delta H_{298}^{\circ}$, ккал/моль	Литератур- ный источник
1	2	3	4
ScF ₃ (тв)	Оценка	366,3	[39]
YF ₃ (тв)	Калориметрический, бомба с фтором	410,7±0,8	[35]
	Оценка	411±4	[39]
LaF ₃ (тв)	Расчет из равновесия $\text{LaCl}_3(\text{ж}) + \text{AlF}_3(\text{ж}) =$ $= \text{LaF}_3(\text{ж}) + \text{AlCl}_3(\text{г})$	405±6	[37, 38]
	Оценка	396±1,5	[39]
CeF ₃ (тв)	Оценка	402	[38]
	»	391±7,5	[39]
PrF ₃ (тв)	Расчет из равновесия $\text{PrCl}_3(\text{тв}) + \text{AlF}_3(\text{ж}) =$ $= \text{PrF}_3(\text{ж}) + \text{AlCl}_3(\text{г})$	401±6	[37, 38]
NdF ₃ (тв)	Расчет из равновесия $\text{NdCl}_3(\text{ж}) + \text{AlF}_3(\text{ж}) =$ $= \text{NdF}_3(\text{ж}) + \text{AlCl}_3(\text{г})$	395±6	[38]
NdF ₃ (тв)	Расчет из испарения	399±10	[29, 31]
SmF ₃ (тв)	Оценка	393	[38]
EuF ₃ (тв)	»	390	[38]
GdF ₃ (тв)	Расчет из равновесия $\text{GdCl}_3(\text{ж}) + \text{AlF}_3(\text{ж}) =$ $= \text{GdF}_3(\text{ж}) + \text{AlCl}_3(\text{г})$	389±6	[38]
DyF ₃ (тв)	Расчет из испарения	407±15	[31]
	Оценка	385	[38]
HoF ₃ (тв)	Калориметрический, бомба с фтором	405,8±0,6	[36]
	Оценка	380	[38]
ErF ₃ (тв)	Расчет из равновесия $\text{ErCl}_3(\text{ж}) + \text{AlF}_3(\text{ж}) =$ $= \text{ErF}_3(\text{ж}) + \text{AlCl}_3(\text{г})$	378±6	[38]
	Расчет из испарения	402±10	[31]
TmF ₃ (тв)	Оценка	375	[38]

Продолжение табл. 126

1	2	3	4
YbF ₃ (тв)	Оценка	372	[38]
LuF ₃ (тв)	»	370	[38]
NdF ₃ (г)	Расчет из испарения	303±10	[31]
DyF ₃ (г)	То же	290±15	[31]
HoF ₃ (г)	»	289,6±3,4	[31]
ErF ₃ (г)	»	283±10	[31]
NdF ₂ (г)	»	159±10	[31]
DyF ₂ (г)	»	157±10	[31]
HoF ₂ (г)	»	157±10	[31]
ErF ₂ (г)	»	150±10	[31]
ScF (г)	Оценка	35±10	[40]
YF (г)	»	34±10	[40]
LaF (г)	»	40±10	[40]
NdF (г)	Расчет из испарения	36±5	[31]
DyF (г)	То же	36±10	[31]
HoF (г)	»	40±5	[31]
ErF (г)	»	35±5	[31]

§ 6. ХЛОРИДЫ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ, СКАНДИЯ И ИТТРИЯ

Кристаллическая структура,
температура превращений и плавления

Редкоземельные элементы образуют с хлором хлориды состава LnCl_3 и LnCl_2 . Дихлориды известны для самария, европия, иттербия, тербия и неодима [43, 45, 46, 67, 68], а трихлориды образуют все редкоземельные элементы, а также скандий и иттрий. Джонсон [71] показал, что дихлориды лантана, церия, празеодима, гадолиния, эрбия и тербия термодинамически неустойчивы при 298° К. Фазовые соотношения в системах $\text{Ln}-\text{LnCl}_3$ изучали в работах [43, 61—65, 67, 68, 95, 96, 98]. Сведения о кристаллической структуре хлоридов приведены в табл. 127.

Таблица 127

ПАРАМЕТРЫ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ ХЛОРИДОВ Р. З. Э.
ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

Соединение	Кристаллическая структура	Параметры решетки, Å			Литературный источник
		a	b	c	
LaCl ₃	Гексаг.	7,483±0,003	—	4,375±0,003	[6, 41]
CeCl ₃	»	7,445±0,004	—	4,316±0,004	[42]
	»	7,445—7,549*	—	4,316—4,367*	[42]
	Гексаг.	7,450±0,004	—	4,315±0,004	[6]
	»	7,451±0,004	—	4,313±0,004	[41]
PrCl ₃	»	7,422±0,005	—	4,275±0,004	[6]
	»	7,42±0,01	—	4,26±0,01	[41]
NdCl ₃	»	7,396±0,004	—	4,239±0,003	[6, 41]
SmCl ₃	»	7,378±0,007	—	4,171±0,004	[6]
SmCl ₂	Орторомбич.	4,497	7,532	8,973	[2]
EuCl ₃	Гексаг.	7,369±0,004	—	4,133±0,002	[6]
EuCl ₂	Орторомбич.	4,493	7,499	8,914	[2]
GdCl ₃	Гексаг.	7,363±0,004	—	4,105±0,002	[6]
DyCl ₃	Монокл.	6,91	11,97	6,40	[94]
DyCl ₂	Орторомб.	6,69	6,76	7,06	[43]
HoCl ₃	Монокл.	6,85	11,85	6,39	[94]
ErCl ₃	»	6,80	11,79	6,39	[94]
TmCl ₃	»	6,75	11,73	6,39	[94]
YbCl ₃	»	6,73	11,65	6,38	[94]
YbCl ₂	Орторомб.	6,53	6,68	6,91	[2]
LuCl ₃	Монокл.	6,72	11,60	6,39	[94]

* от 24 до 723° С.

Трихлорид тербия существует в двух модификациях: низкотемпературной и высокотемпературной [50]. Сведения о температурах плавления хлоридов редкоземельных элементов, скандия и иттрия приведены в табл. 128. В табл. 129 представлены данные по энтальпиям и энтропиям плавления.

Таблица 128

ТЕМПЕРАТУРА ПЛАВЛЕНИЯ ХЛОРИДОВ Р. З. Э., СКАНДИЯ И ИТТРИЯ

Соединение	Температура, °К	Литературный источник	Соединение	Температура, °К	Литературный источник
ScCl ₃	1226 1240 1230 1233	[96] [50] [46] [49]	NdCl ₂	1108 1114	[44] [68]
ScCl ₂	1079	[65]	SmCl ₃	955 950 951 946	[46] [57] [58] [95]
YCl ₃	994±1 983±1 982	[50, 55, 95] [56] [46]	SmCl ₂	1132	[65, 57, 70, 95]
LaCl ₃	1135 1119 1131 1125 1131±2 1128 1127	[46] [47] [48] [49, 97] [50, 51] [53] [52]	EuCl ₃	1121	[46]
			EuCl ₂	1047; 896 1008 1004 1011	[44] [44] [46] [70]
CeCl ₃	1085 1075 1090 1080 1076	[64] [49, 66, 97] [46, 50, 66] [47] [52]	GdCl ₃	875	[46, 50, 51]
			TbCl ₃	855	[46, 50]
PrCl ₃	1054 1059	[47, 52] [46, 49, 51, 61]	DyCl ₃	924 920	[50] [46]
			HoCl ₃	993	[46, 50, 51]
			ErCl ₃	1049 1050	[46, 50, 51] [55]
			TmCl ₃	1097	[46]
			TmCl ₂	970	[46]
NdCl ₃	1064 1063 1049 1039 1032 1033 1031 1023	[62] [63] [97] [63] [50, 51] [49, 97] [46, 68] [47]	YbCl ₃	1138	[46]
			YbCl ₂	975 981	[46] [70]
			LuCl ₃	1198	[46]

Таблица 129

ЭНТАЛЬПИЯ И ЭНТРОПИЯ ПЛАВЛЕНИЯ ХЛОРИДОВ Р. З. Э. И СКАНДИЯ

Соединение	T _m , °К	ΔH _m , ккал/моль	ΔS _m , э. е./моль	Литературный источник
1	2	3	4	5
ScCl ₃	1240	16,1	13,0	[50]
LaCl ₃	1119 1131 1131 —	— 13,2±0,9 11,5 —	8,0 11,7±0,8 13,0 9,4	[47] [48] [50, 51] [52]

Продолжение табл. 129

1	2	3	4	5
CeCl ₃	— 1090	9,2 11,7	— 10 12,8	[69] [52] [50]
PrCl ₃	1054 1059 —	— 12,1 8,9	7,6 11,4 —	[47] [50, 51] [52]
NdCl ₃	1032 — 1023	12,0 9,9 —	11,6 — 7,8	[50, 51] [52] [47]
GdCl ₃	875	11,21	9,7	[50, 59]
TbCl ₃	855	4,65	5,4	[50]
DyCl ₃	924	6,1	6,6	[50]
HoCl ₃	993	7,3	7,3	[50, 59]
ErCl ₃	1049	7,8	7,4	[50, 59]

Давление насыщенного пара

Испарение хлоридов редкоземельных элементов исследовано в работах [47, 49, 56, 58, 70, 72—74, 76, 77, 80, 95]. Шимазаки и Нива [49] торзионным вариантом эффузионного метода Кнудсена изучали хлориды лантана, церия, празеодима и неодима. Несмеянов и Сазонов [74] измерили давление насыщенного пара трихлорида лантана эффузионным методом Кнудсена с применением в качестве радиоактивного индикатора изотопа La¹⁴⁰. Пашинкин и др. [58] исследовали трихлориды иттрия и самария эффузионным методом Кнудсена. Пустильник и др. [56] методом потока измерили давление насыщенного пара трихлорида иттрия. Наиболее полно испарение хлоридов редкоземельных элементов изучили Поляченко, Новиков и др. [47, 70, 72, 73, 76, 77, 80, 95] изотермическим вариантом метода «точки кипения». В большинстве этих работ результаты измерений давления пара представлены трехчленными уравнениями вида

$$\lg P \text{ (мм рт. ст.)} = A + B/T + C \lg T, C = \Delta C_p/R,$$

где ΔC_p — изменение теплоемкости в процессе испарения — принято авторами постоянным и одинаковым для всех исследованных реакций испарения.

Данные по давлению пара над хлоридами представлены в табл. 130.

Таблица 130

ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА ХЛОРИДОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ И ИТТРИЯ
 $\lg P \text{ (мм рт. ст.)} = A + B/T + C \lg T$

Соединение	Метод	Температур- ный интервал, °K	A	—B		Литератур- ный источник
				5	6	
1	2	3	4	5	6	7
YCl ₃ (ж)	Метод потока Метод «точки кипения»	988—1193 1317—1649	3,07 31,244	3 750 15 650	— 6,0	[56] [72, 73]
YCl ₃ (тв)	Эффузионный Кнудсена	771—898	9,5873	8 796,6	—	[58]
LaCl ₃ (тв)	Эффузионный Кнудсена Эффузионный Кнудсена Эффузионный Кнудсена, радиоактив- ных изотопов	1022—1110 842—1101	11,828 11,9163	15 796 15 284	—	[49] [74]
LaCl ₃ (ж)	Метод «точки кипения» То же Пересчет из данных [76]	1397—1493 До 1673 » 1673	11,5348 41,983 30,974	15 940 18 392 16 463	9,061 6,0	[47] [76] [77]
CeCl ₃ (тв)	Эффузионный Кнудсена	1012—1075	12,035	15 544	—	[49]
CeCl ₃ (ж)	Метод «точки кипения» То же Пересчет из данных [76]	1366—1497 До 1673 » 1673	11,0058 42,011 31,084	14 840 18 153 16 347	9,061 6,0	[47] [76] [77]
PrCl ₃ (тв)	Эффузионный Кнудсена	1002—1059	12,121	15 439	—	[49]
PrCl ₃ (ж)	Метод «точки кипения»	1314—1465	10,4438	13 810	—	[47]
PrCl ₃ (ж)	То же »	До 1673 1317—1649	41,981 31,030	17 946 16 100	9,061 6,0	[76] [72, 73]
NdCl ₃ (тв)	Эффузионный Кнудсена	973—1032	12,014	15 145	—	[49]

1	2	3	4	5	6	7
NdCl ₃ (ж)	Метод «точки кипения» То же Пересчет из данных [76]	1235—1467 До 1673 » 1673	9,9698 41,841 30,845	12 930 17 691 15 769	— 9,061 6,0	[47] [76] [77]
SmCl ₃ (тв)	Эффузионный Кнудсена	774—855	9,763	9 886,6	—	[58]
SmCl ₃ (ж)	Оценено интерполяцией	До 1673	41,82	17 450	9,061	[76, 95]
SmCl ₂ (ж)	Метод «точки кипения»	1473—1673	17,89	14 770	2,5	[70]
EuCl ₃ (ж)	Оценено интерполяцией	До 1673	41,79	17 300	9,061	[76]
EuCl ₂ (ж)	Метод «точки кипения»	1473—1673	17,36	14 770	2,5	[70]
GdCl ₃ (ж)	Оценка интерполяцией	До 1673	41,76	17 150	9,061	[76]
DyCl ₃ (ж)	Метод «точки кипения»	1317—1649	30,915	15 715	6,0	[72]
HoCl ₃ (ж)	Оценка интерполяцией	До 1673	41,71	16 860	9,061	[76]
ErCl ₃ (ж)	Метод «точки кипения»	1317—1649	30,743	15 064	6,0	[72]
TmCl ₃ (ж)	Оценка интерполяцией	До 1673	41,69	16 700	9,061	[76]
YbCl ₃ (ж)	Метод «точки кипения»	1273—1643	30,735	14 916	6,0	[77]
YbCl ₂ (ж)	То же Пересчет из данных [76]	До 1673	41,671	16 624	9,061	[76]
LuCl ₃ (ж)	Оценка интерполяцией	» 1673	30,740	14 816	6,0	[77]
	Метод «точки кипения»	1273—1643	41,66	16 480	9,061	[76]
	Оценка	До 1673	30,571	14 466	6,0	[77]
	Метод «точки кипения»	1473—1673	41,65	16 380	9,061	[76]
	Оценка	До 1673	17,53	14 700	2,5	[70]
	Метод «точки кипения»	1273—1643	41,64	16 280	9,061	[76]
			30,940	14 718	6,0	[77]

В табл. 131 приведены значения энтальпии и энтропии реакций испарения и возгонки, полученные из данных по давлению насыщенного пара.

Таблица 131

ЭНТАЛЬПИЯ И ЭНТРОПИЯ РЕАКЦИЙ ИСПАРЕНИЯ И ВОЗГОНКИ
С УЧАСТИЕМ ХЛОРИДОВ Р.З.Э. ИЗ ДАННЫХ ПО ИСПАРЕНИЮ

Соединение	Температура, °К	ΔH_T° , ккал/моль	ΔS_T° , э. е.	Литератур- ный источник
1	2	3	4	5
YCl ₃ (тв)	835	40,2±4,0	—	[58]
YCl ₃ (ж)	988—1193	17,0	—	[56]
	0	71,6	—	[72]
	1761 (<i>T_b</i>)	50,3	28,6	[72]
	0	79,9	—	[95]
	1774 (<i>T_b</i>)	48	—	[95]
LaCl ₃ (тв)	—	82,0	47,5	[47]
	298	83,9	60,3	[49]
	1125 (<i>T_m</i>)	71,3	40,0	[49]
	—	69,93 (59,6)	—	[74]
LaCl ₃ (ж)	2085 (<i>T_b</i>)	49	23	[49]
	2218 (<i>T_b</i>)	53,3	—	[75]
	1843 (<i>T_b</i>)	73,0	39,6	[47]
	0	84,1	—	[76]
	2002 (<i>T_b</i>)	48,1	24,0	[76]
	0	75,3	—	[77]
	1981 (<i>T_b</i>)	51,5	26,0	[77]
CeCl ₃ (тв)	—	76,5	45,0	[47]
	298	81,6	59,5	[49]
	1075 (<i>T_m</i>)	70,7	41,5	[49]
CeCl ₃ (ж)	2198 (<i>T_b</i>)	52,8	—	[75]
	1828 (<i>T_b</i>)	68,0	37,2	[47]
	2004 (<i>T_b</i>)	49	24	[49]
	0	83,0	—	[76]
	1947 (<i>T_b</i>)	48,0	24,7	[76]
	0	74,8	—	[77]
	1924 (<i>T_b</i>)	51,7	26,9	[77]
PrCl ₃ (тв)	—	72,0	42,8	[47]
	298	80,4	59,1	[49]
	1059 (<i>T_m</i>)	69,9	41,5	[49]
PrCl ₃ (ж)	1827 (<i>T_b</i>)	63,2	34,6	[47]
	2173 (<i>T_b</i>)	52,3	—	[75]
	1982 (<i>T_b</i>)	49	24	[49]
	0	82,1	—	[76]
	1918	47,6	24,8	[76]
	0	73,6	—	[72]
	1899	50,8	26,7	[72]

Продолжение табл. 131

1	2	3	4	5
NdCl ₃ (тв)	— 298 1033 (<i>T_m</i>)	67,4 79,2 68,9	40,7 58,8 41,3	[47] [49] [49]
NdCl ₃ (ж)	2158 (<i>T_b</i>) 1824 (<i>T_b</i>) 1947 (<i>T_b</i>) 0 1921 (<i>T_b</i>) 0 1903 (<i>T_b</i>)	51,8 59,2 48 80,8 46,2 72,1 49,3	— 32,4 24 — 24,1 — 25,9	[75] [47] [49] [76] [76] [72, 77] [72, 77]
SmCl ₃ (тв)	815	44,3±5,4	—	[58]
SmCl ₃ (ж)	0 1883 (<i>T_b</i>)	79,8 45,9	— 24,4	[76] [76]
SmCl ₂ (ж)	2223 (<i>T_b</i>)	56,5	25,4	[70]
EuCl ₃ (ж)	0 1867 (<i>T_b</i>)	79,1 45,5	— 24,4	[76] [76]
EuCl ₂ (ж)	2463 (<i>T_b</i>)	55,3	22,5	[70]
GdCl ₃ (ж)	0 1849 (<i>T_b</i>) 0 1870 (<i>T_b</i>)	78,5 45,2 71,9 49,4	— 24,4 — 26,4	[76] [76] [72] [72]
TbCl ₃ (ж)	0 1827 (<i>T_b</i>) 0 1827 (<i>T_b</i>)	77,8 44,9 68,6 46,7	— 24,6 — 25,5	[76] [76] [72] [72]
DyCl ₃ (ж)	0 1809 (<i>T_b</i>) 0 1812 (<i>T_b</i>)	77,1 44,5 68,9 47,2	— 24,6 — 26,0	[76] [76] [72] [72]
HoCl ₃ (ж)	0 1787 (<i>T_b</i>) 0 1796 (<i>T_b</i>)	76,4 44,2 68,4 46,8	— 24,7 — 26,1	[76] [76] [77] [77]
ErCl ₃ (ж)	0 1781 (<i>T_b</i>) 0 1769 (<i>T_b</i>)	76,0 43,9 67,8 46,6	— 24,6 — 26,3	[76] [76] [77] [77]
TmCl ₃ (ж)	0 1759 (<i>T_b</i>) 0 1761 (<i>T_b</i>)	75,4 43,7 66,2 45,1	— 24,8 — 25,6	[76] [76] [77] [77]
YbCl ₃ (ж)	0 1744 (<i>T_b</i>)	74,9 43,5	— 24,9	[76] [76]
YbCl ₂ (ж)	2378 (<i>T_b</i>)	55,7	23,4	[70]

Продолжение табл. 131

1	2	3	4	5
LuCl ₃ (ж)	0 1729 (<i>T_b</i>) 0 1695 (<i>T_b</i>)	74,5 43,4 67,3 47,0	— 25,1 — 27,7	[76] [76] [77] [77]

Теплоемкость

Низкотемпературную теплоемкость трихлоридов неодима и празеодима в интервале температур от 0,3 до 4,0° К измерили Кольвелл и Мангум [99] и трихлорида гадолиния в интервале температур от 1,3 до 4,4° К Хови, Вуола и Сальменпера [100]. Для других хлоридов редкоземельных элементов данных по низкотемпературной теплоемкости нет. Пфеффер с соавторами [101—105] и Спеддинг с соавторами [106] измерили низкотемпературную теплоемкость кристаллогидратов трихлоридов DyCl₃·6H₂O и NdCl₃·6H₂O в интервале температур от 1,1 до 220° К [101], LuCl₃·6H₂O от 1,4 до 223° К [102], LaCl₃·7H₂O и PrCl₃·7H₂O от 5 до 262° К [103], GdCl₃·6H₂O от 1,1 до 259° К [104], HoCl₃·6H₂O и ErCl₃·6H₂O от 1,2 до 230,8° К [105] и GdCl₃·6H₂O, TbCl₃·6H₂O, HoCl₃·6H₂O и LuCl₃·6H₂O в интервале температур от 5 до 300° К [106].

В табл. 132 приведены коэффициенты уравнений температурной зависимости теплоемкости трихлоридов скандия, иттрия, гадолиния, тербия, диспрозия и гольмия, рассчитанных из данных по измерению энтальпии [50].

Таблица 132

КОЭФФИЦИЕНТЫ УРАВНЕНИЙ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ
ТЕПЛОЕМКОСТИ ХЛОРИДОВ Р. З. Э., СКАНДИЯ И ИТТРИЯ
 $C_p = A + BT + CT^{-2}$, кал/(моль·град)

Соединение	A	B·10 ³	C·10 ⁻⁴	Температурный интервал, °К
1	2	3	4	5
ScCl ₃ (тв)	22,864	3,680	—17,430	298—1240
ScCl ₃ (ж)	34,284	—	—	1240—1300
YCl ₃ (тв)	25,027	0,770	—28,950	298—994
YCl ₃ (ж)	32,436	—	—	994—1100
GdCl ₃ (тв)	20,672	8,202	3,400	298—875

Продолжение табл. 132

1	2	3	4	5
GdCl ₃ (ж)	33,346	—	—	875—1000
TbCl ₃ (тв)	22,494	6,156	—7,370	298—783
TbCl ₃ (тв)	29,620	—	—	783—855
TbCl ₃ (ж)	34,530	—	—	855—1000
DyCl ₃ (тв)	22,601	4,298	—3,400	298—924
DyCl ₃ (ж)	34,602	—	—	924—1000
HoCl ₃ (тв)	22,840	3,100	—2,310	298—993
HoCl ₃ (ж)	35,530	—	—	993—1100

Энтальпия

Дворкин и Бредиг [50] методом смешения измерили энтальпию трихлоридов ScCl₃ в интервале температур от 468 до 1273° К, YCl₃ от 420 до 1062° К, GdCl₃ от 472 до 1010° К, TbCl₃ от 441 до 955° К, DyCl₃ от 426 до 998° К и HoCl₃ от 495 до 1066° К. Их данные приведены в табл. 133 и 134.

Таблица 133
ЭНТАЛЬПИЯ ТРИХЛОРИДОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ,
СКАНДИЯ И ИТТРИЯ

Соединение	$H_T^\circ - H_{298}^\circ$, кал/моль, при температуре, °К									
	400	500	600	700	800	900	1000	1100	1200	1300
ScCl ₃ (тв)	2310	4675	7105	9 590	12 120	14 700	17 310	19 970	22 670	—
ScCl ₃ (ж)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	41 890
YCl ₃ (тв)	2330	4720	7170	9 650	12 160	14 690	—	—	—	—
YCl ₃ (ж)	—	—	—	—	—	—	24 810	28 060	31 300	34 550
GdCl ₃ (тв)	2425	4880	7410	10 020	12 710	—	—	—	—	—
GdCl ₃ (ж)	—	—	—	—	—	25 290	28 630	31 970	35 300	38 640
TbCl ₃ (тв)	2445	4935	7500	10 130	16 260	—	—	—	—	—
TbCl ₃ (ж)	—	—	—	—	—	24 100	27 550	31 000	34 460	37 910
DyCl ₃ (тв)	2425	4860	7350	9 880	12 460	15 080	—	—	—	—
DyCl ₃ (ж)	—	—	—	—	—	—	24 450	27 910	31 370	34 830
HoCl ₃ (тв)	2415	4830	7270	9 750	12 270	14 810	—	—	—	—
HoCl ₃ (ж)	—	—	—	—	—	—	24 720	28 270	31 820	35 380

Таблица 134

КОЭФФИЦИЕНТЫ УРАВНЕНИЙ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ
ЭНТАЛЬПИИ ТРИХЛОРИДОВ

$$H_T^\circ - H_{298}^\circ = A + BT + CT^2 + DT^{-1} \text{ кал/моль (ТОЧНОСТЬ 0,5\%)}$$

Соединение	$A \cdot 10^{-3}$	B	$C \cdot 10^3$	$D \cdot 10^{-4}$	Температур- ный интервал, °К
ScCl ₃ (тв)	—7,565	22,864	1,840	17,430	298—1240
ScCl ₃ (ж)	—2,675	34,284	—	—	1240—1300
YCl ₃ (тв)	—8,467	25,027	0,385	28,950	298—994
YCl ₃ (ж)	—7,622	32,436	—	—	994—1100
GdCl ₃ (тв)	—6,414	20,672	4,101	—3,400	298—875
GdCl ₃ (ж)	—4,717	33,346	—	—	875—1000
TbCl ₃ (тв)	—7,228	22,494	3,078	7,370	298—783
TbCl ₃ (ж)	—7,432	29,620	—	—	783—855
TbCl ₃ (ж)	—6,980	34,530	—	—	855—1000
DyCl ₃ (тв)	—7,043	22,601	2,149	3,400	298—924
DyCl ₃ (ж)	—10,156	34,602	—	—	924—1000
HoCl ₃ (тв)	—7,024	22,840	1,550	2,310	298—993
HoCl ₃ (ж)	—10,807	35,530	—	—	993—1100

Энтальпию трихлоридов редкоземельных элементов измеряли также Коджима и Кикучи [69].

Энтропия

Для хлоридов редкоземельных элементов экспериментальных данных по стандартной энтропии нет. Дудчик, Поляченко и Новиков [80] оценили энтропию кристаллических и газообразных трихлоридов. Их данные приведены в табл. 135. Дворкин и Бредиг [50]

Таблица 135
ЭНТРОПИЯ ТРИХЛОРИДОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

S_{298}° , э. е.			S_{298}° , э. е.		
$MeCl_3$ (тв) ± 2 э. е.		$MeCl_3$ (г) ± 4 э. е.	$MeCl_3$ (тв) ± 2 э. е.		$MeCl_3$ (г) ± 4 э. е.
ScCl ₃	27	80	GdCl ₃	32	86
YCl ₃	22	78	TbCl ₃	34	86
LaCl ₃	27	81	DyCl ₃	37	87
CeCl ₃	29	83	HoCl ₃	38	87
PrCl ₃	29	83	ErCl ₃	37	86
NdCl ₃	30	84	TmCl ₃	36	84
SmCl ₃	27	82	YbCl ₃	30	78
EuCl ₃	30	84	LuCl ₃	34	83

из данных по энтальпии рассчитали значения изменения энтропии $S_T^\circ - S_{298}^\circ$ в интервале температур от 400 до 1300° К. Эти значения приведены в табл. 136.

Таблица 136

ЭНТРОПИЯ ТРИХЛОРИДОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ,
СКАНДИЯ И ИТТРИЯ

Соединение	$S_T^\circ - S_{298}^\circ$, э. е., при температуре, °К									
	400	500	600	700	800	900	1000	1100	1200	1300
ScCl ₃ (тв)	6,66	11,93	16,36	20,19	23,57	26,60	29,36	31,89	34,24	—
ScCl ₃ (ж)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	49,72
YCl ₃ (тв)	6,71	12,05	16,51	20,34	23,69	26,66	—	—	—	—
YCl ₃ (ж)	—	—	—	—	—	—	36,97	40,06	42,87	45,46
GdCl ₃ (тв)	7,00	12,47	17,08	21,10	24,68	—	—	—	—	—
GdCl ₃ (ж)	—	—	—	—	—	39,16	42,68	45,85	48,75	51,52
TbCl ₃ (тв)	7,05	12,60	17,28	21,33	29,32	—	—	—	—	—
TbCl ₃ (ж)	—	—	—	—	—	38,50	42,13	45,41	48,41	51,17
DyCl ₃ (тв)	6,99	12,43	16,96	20,86	24,30	27,39	—	—	—	—
DyCl ₃ (ж)	—	—	—	—	—	—	37,42	40,71	43,72	46,49
HoCl ₃ (тв)	6,97	12,35	16,81	20,63	23,98	26,98	—	—	—	—
HoCl ₃ (ж)	—	—	—	—	—	—	37,08	40,46	43,55	46,39

Энтальпия образования

Энтальпию образования хлоридов редкоземельных элементов калориметрическим методом растворения металла и соответствующего хлорида в водных растворах HCl измеряли в работах [83—88, 90, 91, 108]. Этим методом определены энтальпии образования трихлоридов лантана, церия, празеодима, неодима, самария, европия, гадолиния, тербия, гольмия, эрбия, тулия и иттербия и дихлоридов самария, европия и иттербия. Для энтальпии образования остальных хлоридов в литературе содержатся только оценочные величины. Сведения о величинах энтальпии образования приведены в табл. 137.

Таблица 137

ЭНТАЛЬПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ХЛОРИДОВ
РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ, СКАНДИЯ И ИТТРИЯ

Соединение	Метод	$-\Delta H_{298}^\circ$, ккал/моль	Литератур- ный источник
1	2	3	4
ScCl ₃ (тв)	Оценка	221,0	[80]
ScCl ₂ (тв)	»	145	[57, 65]
»	»	133—170	[79]
»	»	180	[78]
ScCl ₃ (г)	»	154±2,5	[80]
ScCl (г)	»	17±10	[107]
YCl ₃ (тв)	Калориметрический, растворе- ние Y и YCl ₃	232,69±0,02	[84]
YCl ₃ (г)	Оценка	159±2,0	[80]
YCl (г)	»	13±10	[107]
LaCl ₃ (тв)	Калориметрический, растворе- ние La и LaCl ₃ Пересчет из данных [82]	255,91±0,02	[84]
LaCl ₃ (г)	Оценка	176±2	[80]
LaCl (г)	»	15±10	[107]
CeCl ₃ (тв)	Калориметрический, растворе- ние Ce и CeCl ₃ Пересчет из данных [83]	252,84±0,02	[83]
CeCl ₃ (г)	Оценка	252,2±1	[71]
PrCl ₃ (тв)	Калориметрический, растворе- ние Pr и PrCl ₃ Пересчет из данных [84]	174±2	[80]
PrCl ₃ (г)	Оценка	252,09±0,02	[84]
NdCl ₃ (тв)	Калориметрический, растворе- ние Nd и NdCl ₃ То же	252±3	[71]
»	»	174±2	[80]
»	Пересчет из данных [85]	245,61±0,02	[83]
NdCl ₃ (г)	Оценка	248,97±0,26	[85]
NdCl ₂ (тв)	Расчет из термографических и тензиметрических данных Nd и NdCl ₂ Оценка	246,5	[65]
»	»	249,1±0,3	[71]
»	»	169±2	[80]
»	»	169±3	[63]
SmCl ₃ (тв)	Калориметрический, растворе- ние Sm и SmCl ₃ Оценка	166±4	[71]
»	»	244,2±2	[71, 86]
SmCl ₂ (тв)	Калориметрический, растворе- ние Sm и SmCl ₂ Пересчет из данных [108]	195,6±1,0	[108]
»	»	195±4	[71]

Продолжение табл. 137

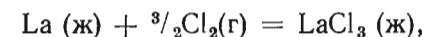
1	2	3	4
SmCl ₃ (г)	Оценка	169±2,5	[80]
EuCl ₃ (тв)	Калориметрический, растворение Eu и EuCl ₃	220,4	[87]
	Пересчет из данных [87]	220,0±2	[71]
EuCl ₂ (тв)	Калориметрический, растворение Eu и EuCl ₃	192,8±0,8	[93]
	Пересчет из данных [93]	193±3	[71]
EuCl ₃ (г)	Оценка	145±2,5	[80]
GdCl ₃ (тв)	Калориметрический, растворение Gd и GdCl ₂	240,09±0,02	[84]
	Пересчет из данных [84]	240±3	[71]
GdCl ₃ (г)	Оценка	166±2	[80]
TbCl ₃ (тв)	Калориметрический, растворение Tb и TbCl ₃	238,3±2	[71, 88]
TbCl ₃ (г)	Оценка	166±2,2	[80]
DyCl ₃ (тв)	Расчет из высокотемпературного равновесия DyCl ₃ (тв) + H ₂ O (газ) = DyOCl (тв) + 2HCl (газ)	237,5±0,8 (β-форма) 234,5±0,8 (γ-форма)	[60] [60]
	Оценка	233	[80, 81]
	»	235	[89]
	»	238±4	[71]
DyCl ₂ (тв)	Оценка	161±7	[71]
DyCl ₃ (г)	»	164±2,2	[80]
HoCl ₃ (тв)	Калориметрический, растворение Ho и HoCl ₃	240,3±2	[71, 88]
HoCl ₂ (тв)	Оценка	159±7	[71]
HoCl ₃ (г)	»	163±2,0	[80]
ErCl ₃ (тв)	Калориметрический, растворение Er и ErCl ₃	229,07±0,02	[84]
	То же	237,9±2	[71, 90]
ErCl ₃ (г)	Оценка	161±2,0	[80]
TmCl ₃ (тв)	Калориметрический, растворение Tm и TmCl ₃	235,82±0,40	[91]
	Пересчет из данных [91]	235,8±2	[71]
TmCl ₂ (тв)	Оценка	168±7	[71]
TmCl ₃ (г)	»	159±2,5	[80]
YbCl ₃ (тв)	Калориметрический, растворение Yb и YbCl ₃	229,37±0,72	[91]
	Пересчет из данных [91]	229,4±2	[71]

Продолжение табл. 137

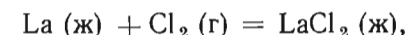
1	2	3	4
YbCl ₂ (тв)	Калориметрический, растворение Yb и YbCl ₂	184,5±1,7	[108]
	Пересчет из данных [108]	191±3	[71]
YbCl ₃ (г)	Оценка	148±2,5	[80]
LuCl ₃ (тв)	»	221	[80, 81]

Изобарно-изотермический потенциал образования

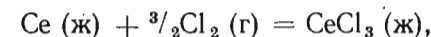
Смирнов с соавторами [110, 111] из электрохимических измерений получили для изобарно-изотермического потенциала образования жидких три- и дихлоридов лантана и церия следующие значения:



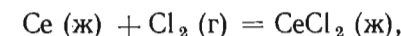
$$\Delta G_T^\circ (\text{кал}) = -241\,700 + 62,3T \quad (1133-1333^\circ \text{K}) \quad [110];$$



$$\Delta G_T^\circ (\text{кал}) = -160\,000 + 38,3T \quad (1133-1333^\circ \text{K}) \quad [110];$$



$$\Delta G_T^\circ (\text{кал}) = -251\,800 + 58,8T \quad (1103-1243^\circ \text{K}) \quad [111];$$



$$\Delta G_T^\circ (\text{кал}) = -163\,700 + 35,5T \quad (1103-1243^\circ \text{K}) \quad [111].$$

Феррис, Майлен и Смит [109] с использованием литературных данных по коэффициентам распределения в системах, содержащих LiCl—Bi и MgCl₂—Mg, и термохимических данных оценили изобарно-изотермические потенциалы образования для YCl₃ (ж) $\Delta G_{1073}^\circ = -186,5 \pm 5,2$ ккал/моль, для CeCl₃ (тв) $\Delta G_{1073}^\circ = -192,6 \pm 5,2$ ккал/моль, LaCl₃ (тв) $\Delta G_{923}^\circ = -201,8 \pm 4,6$ ккал/моль, $\Delta G_{1023}^\circ = -198,0 \pm 4,6$ ккал/моль и NdCl₃ (тв) $\Delta G_{913}^\circ = -184,6 \pm 5,6$ ккал/моль и $\Delta G_{973}^\circ = -182,7 \pm 5,6$ ккал/моль.

§ 7. БРОМИДЫ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ, СКАНДИЯ И ИТТРИЯ

Кристаллическая структура, плотность, температура плавления

Редкоземельные элементы образуют с бромом бромиды состава LnBr₃ и LnBr₂. Известны дибромиды для самария, европия и иттербия [44, 46, 135] и, возможно, для неодима и тулия [135],

а трибромиды образуют все редкоземельные элементы, а также скандий и иттрий. Фазовые соотношения в системах La—LaBr₃, Ce—CeBr₃ и Pr—PrBr₃ изучали в работах [134, 136]. Сведения о кристаллической структуре и плотности приведены в табл. 138 и 139.

Таблица 138

ПАРАМЕТРЫ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ БРОМИДОВ Р. З. Э.
ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ, СКАНДИЯ И ИТТРИЯ

Соединение	Кристаллическая структура	Параметры решетки, Å			Литературный источник
		a	b	c	
ScBr ₃	Ромбоэдр. ¹	6,643	—	18,756	[137]
YBr ₃	»	7,072	—	19,150	[135]
LaBr ₃	Гексаг.	7,967	—	4,501	[41]
CeBr ₃	»	7,952	—	4,444	[41]
PrBr ₃	»	7,930	—	4,390	[41]
NdBr ₃	Орторомб.	12,65	4,11	9,16	[41]
SmBr ₃	»	12,63	4,04	9,07	[41]
EuBr ₃	»	12,71	4,019	9,128	[135]
	»	12,72	4,016	9,118	[138]
EuBr ₂	Тетраг.	11,574	—	7,098	[139]
GdBr ₃	Ромбоэдр. ¹	7,216	—	19,189	[135, 140]
TbBr ₃	»	7,159	—	19,163	[135, 140]
DyBr ₃	»	7,107	—	19,161	[135, 140]
HoBr ₃	»	7,072	—	19,150	[135, 140]
ErBr ₃	»	7,045	—	19,148	[135, 140]
TmBr ₃	»	7,002	—	19,111	[135, 140]
YbBr ₃	»	6,981	—	19,115	[135, 140]
LuBr ₃	»	6,950	—	19,109	[135, 140]

¹ Даны параметры гексагональной ячейки.

Таблица 139

ПЛОТНОСТЬ БРОМИДОВ Р. З. Э., СКАНДИЯ И ИТТРИЯ
ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ [135]

Соединение	Тип структуры	Плотность, г/см ³	Соединение	Тип структуры	Плотность, г/см ³
ScBr ₃	Ромбоэдр.	3,93	GdBr ₃	Ромбоэдр.	4,57
YBr ₃	»	3,95	TbBr ₃	»	4,67
LaBr ₃	Гексаг.	5,07	DyBr ₃	»	4,78
CeBr ₃	»	5,18	HoBr ₃	»	4,86
PrBr ₃	»	5,26	ErBr ₃	»	4,93
NdBr ₃	Орторомб.	5,35	TmBr ₃	»	5,02
SmBr ₃	»	5,40	YbBr ₃	»	5,10
EuBr ₃	»	5,40	LuBr ₃	»	5,17

В табл. 140 и 141 приведены данные по температуре, энтальпии и энтропии плавления.

Таблица 140

ТЕМПЕРАТУРА ПЛАВЛЕНИЯ БРОМИДОВ Р. З. Э.,
СКАНДИЯ И ИТТРИЯ

Соединение	t_m , °C	Литературный источник	Соединение	t_m , °C	Литературный источник
ScBr ₃	929 948	[115, 116] [46]	EuBr ₂	683	[46]
YBr ₃	904 913	[112] [46]	GdBr ₃	765 770	[112] [46]
LaBr ₃	783 786 789	[112] [134] [46]	TbBr ₃	828	[46]
CeBr ₃	732 733	[112] [46]	DyBr ₃	879 881	[46] [112]
PrBr ₃	680 691 693	[113] [46] [112]	HoBr ₃	914 919	[112] [46]
NdBr ₃	682 684	[46, 117] [112]	ErBr ₃	923 950	[46] [112]
SmBr ₃	640 664	[46] [112]	TmBr ₃	954	[46]
SmBr ₂	669	[46]	TmBr ₂	619	[112]
EuBr ₃	Разлаг.	[46]	YbBr ₃	Разлаг. 940	[46] [112]
			YbBr ₂	673	[46]
			LuBr ₃	1025	[46]

Таблица 141

ЭНТАЛЬПИЯ И ЭНТРОПИЯ ПЛАВЛЕНИЯ БРОМИДОВ Р. З. Э.
[50, 51, 118]

Соединение	T_m , °K	ΔH_m , ккал/моль	ΔS_m , э. е.	Соединение	T_m , °K	ΔH_m , ккал/моль	ΔS_m , э. е.
ScBr ₃	1202	(19) *	—	EuBr ₂	(950)	(6)	(6)
YBr ₃	1177	(44)	—	GdBr ₃	1058	9,1 8,7	8,6 8,2
LaBr ₃	1061	13,0	12,3	TbBr ₃	1100	(10)	(8)
CeBr ₃	1005	12,4	12,4	DyBr ₃	1154	(9)	(8)
PrBr ₃	966	11,3	11,7	HoBr ₃	1192	12,0	10,0
NdBr ₃	955	10,9 10,8	11,4 11,3	ErBr ₃	1223	(10)	(8)
SmBr ₃	937	(8)	(8)	TmBr ₃	(1225)	(10)	(8)
SmBr ₂	973	(6)	(6)	YbBr ₃	1213	(10)	(8)
				LuBr ₃	1298	(10)	(8)

* В скобках приведены значения, полученные оценкой [118].

а трибромиды образуют все редкоземельные элементы, а также скандий и иттрий. Фазовые соотношения в системах La—LaBr₃, Ce—CeBr₃ и Pr—PrBr₃ изучали в работах [134, 136]. Сведения о кристаллической структуре и плотности приведены в табл. 138 и 139.

Таблица 138

ПАРАМЕТРЫ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ БРОМИДОВ Р.З.Э.
ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ, СКАНДИЯ И ИТТРИЯ

Соединение	Кристаллическая структура	Параметры решетки, Å			Литературный источник
		a	b	c	
ScBr ₃	Ромбоэдр. ¹	6,643	—	18,756	[137]
YBr ₃	»	7,072	—	19,150	[135]
LaBr ₃	Гексаг.	7,967	—	4,501	[41]
CeBr ₃	»	7,952	—	4,444	[41]
PrBr ₃	»	7,930	—	4,390	[41]
NdBr ₃	Орторомб.	12,65	4,11	9,16	[41]
SmBr ₃	»	12,63	4,04	9,07	[41]
EuBr ₃	»	12,71	4,019	9,128	[135]
	»	12,72	4,016	9,118	[138]
EuBr ₂	Тетраг.	11,574	—	7,098	[139]
GdBr ₃	Ромбоэдр. ¹	7,216	—	19,189	[135, 140]
TbBr ₃	»	7,159	—	19,163	[135, 140]
DyBr ₃	»	7,107	—	19,161	[135, 140]
HoBr ₃	»	7,072	—	19,150	[135, 140]
ErBr ₃	»	7,045	—	19,148	[135, 140]
TmBr ₃	»	7,002	—	19,111	[135, 140]
YbBr ₃	»	6,981	—	19,115	[135, 140]
LuBr ₃	»	6,950	—	19,109	[135, 140]

¹ Даны параметры гексагональной ячейки.

Таблица 139

ПЛОТНОСТЬ БРОМИДОВ Р.З.Э. СКАНДИЯ И ИТТРИЯ
ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ [135]

Соединение	Тип структуры	Плотность, г/см ³	Соединение	Тип структуры	Плотность, г/см ³
ScBr ₃	Ромбоэдр.	3,93	GdBr ₃	Ромбоэдр.	4,57
YBr ₃	»	3,95	TbBr ₃	»	4,67
LaBr ₃	Гексаг.	5,07	DyBr ₃	»	4,78
CeBr ₃	»	5,18	HoBr ₃	»	4,86
PrBr ₃	»	5,26	ErBr ₃	»	4,93
NdBr ₃	Орторомб.	5,35	TmBr ₃	»	5,02
SmBr ₃	»	5,40	YbBr ₃	»	5,10
EuBr ₃	»	5,40	LuBr ₃	»	5,17

В табл. 140 и 141 приведены данные по температуре, энтальпии и энтропии плавления.

Таблица 140

ТЕМПЕРАТУРА ПЛАВЛЕНИЯ БРОМИДОВ Р.З.Э.
СКАНДИЯ И ИТТРИЯ

Соединение	t_m , °C	Литературный источник	Соединение	t_m , °C	Литературный источник
ScBr ₃	929	[115, 116]	EuBr ₂	683	[46]
	948	[46]	GdBr ₃	765	[112]
YBr ₃	904	[112]		770	[46]
	913	[46]	TbBr ₃	828	[46]
LaBr ₃	783	[112]	DyBr ₃	879	[46]
	786	[134]		881	[112]
	789	[46]	HoBr ₃	914	[112]
CeBr ₃	732	[112]		919	[46]
	733	[46]	ErBr ₃	923	[46]
PrBr ₃	680	[113]		950	[112]
	691	[46]	TmBr ₃	954	[46]
	693	[112]		619	[112]
NdBr ₃	682	[46, 117]	TmBr ₂		
	684	[112]	YbBr ₃	Разлаг.	[46]
SmBr ₃	640	[46]		940	[112]
	664	[112]	YbBr ₂	673	[46]
SmBr ₂	669	[46]	LuBr ₃	1025	[46]
EuBr ₃	Разлаг.	[46]			

Таблица 141

ЭНТАЛЬПИЯ И ЭНТРОПИЯ ПЛАВЛЕНИЯ БРОМИДОВ Р.З.Э.
[50, 51, 118]

Соединение	T_m , °K	ΔH_m , ккал/моль	ΔS_m , э. е.	Соединение	T_m , °K	ΔH_m , ккал/моль	ΔS_m , э. е.
ScBr ₃	1202	(19) *	—	EuBr ₂	(950)	(6)	(6)
YBr ₃	1177	(44)	—	GdBr ₃	1058	9,1	8,6
LaBr ₃	1061	13,0	12,3			8,7	8,2
CeBr ₃	1005	12,4	12,4	TbBr ₃	1100	(10)	(8)
PrBr ₃	966	11,3	11,7	DyBr ₃	1154	(9)	(8)
NdBr ₃	955	10,9	11,4	HoBr ₃	1192	12,0	10,0
		10,8	11,3	ErBr ₃	1223	(10)	(8)
SmBr ₃	937	(8)	(8)	TmBr ₃	(1225)	(10)	(8)
SmBr ₂	973	(6)	(6)	YbBr ₃	1213	(10)	(8)
				LuBr ₃	1298	(10)	(8)

* В скобках приведены значения, полученные оценкой [118].

Давление насыщенного пара

Давление насыщенного пара трибромидов лантана, церия, празеодима и неодима методом Кнудсена измерили Шимазаки и Нива [49]. Их данные представлены в табл. 142 и могут быть описаны уравнениями:

$$\text{для } \text{LaBr}_3(\text{тв}) \lg P(\text{мм рт. ст.}) = -\frac{15\,446}{T} + 12,568;$$

$$\text{для } \text{CeBr}_3(\text{тв}) \lg P(\text{мм рт. ст.}) = -\frac{14\,990}{T} + 12,334;$$

$$\text{для } \text{PrBr}_3(\text{тв}) \lg P(\text{мм рт. ст.}) = -\frac{14\,916}{T} + 12,508;$$

$$\text{для } \text{NdBr}_3(\text{тв}) \lg P(\text{мм рт. ст.}) = -\frac{14\,829}{T} + 12,555.$$

Таблица 142

ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА БРОМИДОВ Р. З. Э. [49]

$T, ^\circ\text{K}$	$P \cdot 10^3, \text{мм рт. ст.}$	$T, ^\circ\text{K}$	$P \cdot 10^3, \text{мм рт. ст.}$	$T, ^\circ\text{K}$	$P \cdot 10^3, \text{мм рт. ст.}$	$T, ^\circ\text{K}$	$P \cdot 10^3, \text{мм рт. ст.}$
LaBr ₃ (тв)		CeBr ₃ (тв)		PrBr ₃ (тв)		NdBr ₃ (тв)	
1002	0,864	943	0,308	924	0,241	889	0,110
1012	1,23	953	0,408	933	0,351	908	0,165
1022	1,80	963	0,571	934	0,198	918	0,249
1032	2,40	973	0,849	943	0,504	928	0,376
1042	3,43	983	1,18	953	0,700	938	0,560
1052	4,88	983	1,29	963	1,02	948	0,845
		992	1,65	973	1,40		
				973	1,55		

Фишер [115, 116] методом Кнудсена измерил давление насыщенного пара трибромида скандия и получил

$$\text{для } \text{ScBr}_3 \lg P(\text{мм рт. ст.}) = -\frac{13\,785}{T} + 14,300.$$

Хашке [138] изучал процесс испарения трибромида европия методом Кнудсена и спектрофотометрическим методом. Трибромид европия испаряется инконгруэнтно по уравнению



Из спектрофотометрических данных получено уравнение зависимости давления Br_2 от температуры:

$$\lg P(\text{ат}) = -\frac{(4,993 \pm 0,040) \cdot 10^3}{T} + (7,486 \pm 0,071).$$

Давления, определенные методом Кнудсена, значительно ниже.

Для испарения дибромида европия Хашке и Эйк [139] методом Кнудсена в интервале температур от 1185 до 1568° К получили

$$\lg P(\text{ат}) = -\frac{(1,273 \pm 0,017) \cdot 10^4}{T} + (5,03 \pm 0,12).$$

Для других бромидов редкоземельных элементов данные по давлению насыщенного пара отсутствуют. В табл. 143 приведены значения энтальпии и энтропии испарения и возгонки и реакции с участием бромидов редкоземельных элементов, рассчитанные из экспериментальных данных по испарению и полученные оценкой [49, 75, 114, 118, 138, 139].

Таблица 143

ЭНТАЛЬПИЯ И ЭНТРОПИЯ ВОЗГОНКИ И ИСПАРЕНИЯ БРОМИДОВ Р. З. Э.

Соединение	$T, ^\circ\text{K}$	$\Delta H_T^\circ, \text{ккал/моль}$	$\Delta S_T^\circ, \text{э. е.}$	Литературный источник
1	2	3	4	5
LaBr ₃ (тв)	298	81,7	61,5	[49]
	1056 (T_m)	71,0	43,8	[49]
LaBr ₃ (ж)	1859 (T_b)	52	28	[49]
	2008 (T_b)	48,2	—	[75]
	1850	45	—	[114, 118]
CeBr ₃ (тв)	298	78,2	60,0	[49]
	1005 (T_m)	68,3	43,0	[49]
CeBr ₃ (ж)	1835 (T_b)	49	26	[49]
	1978 (T_b)	47,5	—	[75]
	1830	44	—	[114, 118]
PrBr ₃ (тв)	298	77,3	60,1	[49]
	966 (T_m)	67,9	43,7	[49]
PrBr ₃ (ж)	1795 (T_b)	48	26	[49]
	1820 (T_b)	45	25	[114, 118]
NdBr ₃ (тв)	298	76,6	60,0	[49]
	957 (T_m)	67,6	43,9	[49]
NdBr ₃ (ж)	1768 (T_b)	48	26	[49]
	1948	46,8	—	[75]
	1810	45	—	[114, 118]
SmBr ₃ (ж)	1918	46,1	—	[75]
	2150	50	23	[114, 118]
SmBr ₂ (ж)	2150	50	—	[114, 118]

Продолжение табл. 143

1	2	3	4	5
EuBr ₃ (тв) *	298 563	23,65 22,85	36,26 34,26	[138] [138]
EuBr ₂ (тв)	298 1377	71,4 58,27	36,8 23,03	[139] [139]
EuBr ₂ (ж)	2150 (T _b) 2530 (T _b)	50 —	— —	[114, 118] [139]
GdBr ₃ (ж)	1760 (T _b)	44	25	[114, 118]
TbBr ₃ (ж)	1760 (T _b)	44	25	
DyBr ₃ (ж)	1750 (T _b)	44	25	
HoBr ₃ (ж)	1740 (T _b)	43	25	
ErBr ₃ (ж)	1730 (T _b)	43	25	
TmBr ₃ (ж)	1710 (T _b)	43	25	
YbBr ₃ (ж)	2100 (T _b)	48	23	
LuBr ₃ (ж)	1680 (T _b)	42	25	

* По реакции 2EuBr₃ (тв) → 2EuBr₂ (тв) + Br₂ (г).

Теплоемкость

Низкотемпературную теплоемкость трибромида гадолиния GdBr₃ измеряли Хови, Вуола и Салменпера [100] в интервале температур от 1,3 до 5,7° К. Для других бромидов редкоземельных элементов данных по низкотемпературной теплоемкости нет.

В табл. 144 приведены коэффициенты уравнений температурной зависимости теплоемкости трибромидов церия, неодима, гадолиния и гольмия, полученные в работе [50] из данных по измерению энтальпии.

Таблица 144

КОЭФФИЦИЕНТЫ УРАВНЕНИЙ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ
ТЕПЛОЕМКОСТИ ТРИБРОМИДОВ Р. З. Э.
 $C_p = A + BT + CT^2$, кал/(моль·град)

Соединение	A	B·10 ³	C·10 ⁻³	Температурный интервал, °К
CeBr ₃ (тв)	22,640	5,858	0,0682	298—1005
CeBr ₃ (ж)	36,493	—	—	1005—1100
NdBr ₃ (тв)	22,432	6,594	0,345	298—955
NdBr ₃ (ж)	37,027	—	—	955—1100
GdBr ₃ (тв)	23,208	2,516	0,2204	298—1058
GdBr ₃ (ж)	33,331	—	—	1058—1200
HoBr ₃ (тв)	23,438	3,056	0,3108	298—1192
HoBr ₃ (ж)	34,448	—	—	1192—1300

Для остальных трибромидов редкоземельных элементов имеются оценочные значения коэффициентов уравнений температурной зависимости теплоемкости, полученные Крестовым [141] методом аддитивного расчета теплоемкости ионных кристаллов.

Энтальпия

Дворкин и Бредиг [50] методом смешения в интервале температур от 400 до 1300° К измерили энтальпию трибромидов церия, неодима, гадолиния и гольмия. Их данные приведены в табл. 145, 146.

Таблица 145

КОЭФФИЦИЕНТЫ УРАВНЕНИЙ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ
ЭНТАЛЬПИИ ТРИБРОМИДОВ Р. З. Э.

$$H_T^\circ - H_{298}^\circ = A + BT + CT^2 + DT^{-1}, \text{ кал/моль}$$

Соединение	A·10 ⁻³	B	C·10 ³	D·10 ⁻⁴	Температурный интервал, °К
CeBr ₃ (тв)	-7,033	22,640	2,929	0,682	298—1105
CeBr ₃ (ж)	-5,558	36,493	—	—	1005—1100
NdBr ₃ (тв)	-7,097	22,432	3,297	3,448	298—955
NdBr ₃ (ж)	-7,128	37,027	—	—	955—1100
GdBr ₃ (тв)	-7,105	23,208	1,258	2,204	298—1058
GdBr ₃ (ж)	-7,271	33,331	—	—	1058—1200
HoBr ₃ (тв)	-7,228	23,438	1,528	3,108	298—1192
HoBr ₃ (ж)	-6,186	34,448	—	—	1192—1300

Таблица 146

ЭНТАЛЬПИЯ ТРИБРОМИДОВ Р. З. Э.

Соединение	$H_T^\circ - H_{298}^\circ$, кал/моль, при температуре, °К									
	400	500	600	700	800	900	1000	1100	1200	1300
CeBr ₃ (тв)	2150	5030	7620	10 260	12 960	15 720	18 540	—	—	—
CeBr ₃ (ж)	—	—	—	—	—	—	—	34 580	(38 230) *	(41 880)
NdBr ₃ (тв)	2490	5010	7610	10 270	13 000	15 800	—	—	—	—
NdBr ₃ (ж)	—	—	—	—	—	—	29 900	33 600	(37 300)	(41 000)
GdBr ₃ (тв)	2435	4860	7310	9 790	12 290	14 830	17 380	—	—	—
GdBr ₃ (ж)	—	—	—	—	—	—	—	29 390	32 730	(36 060)
HoBr ₃ (тв)	2470	4940	7440	9 970	12 540	15 140	17 770	20 430	—	—
HoBr ₃ (ж)	—	—	—	—	—	—	—	—	35 150	38 600

* В скобках приведены значения, полученные экстраполяцией.

Энтропия

Экспериментальных данных по стандартной энтропии бромидов р. з. э., скандия и иттрия нет. В табл. 147 приведены значения стандартной энтропии, которые вычислены или оценены в работах [119, 121, 138, 141]. В работе [50] из данных по энтальпии вычислены значения $S_T^\circ - S_{298}^\circ$ в интервале температур от 400 до 1300° К для трибромидов церия, неодима, гадолиния и гольмия. Эти данные приведены в табл. 148.

Таблица 147
ЭНТРОПИЯ ТРИБРОМИДОВ Р. З. Э., СКАНДИЯ И ИТТРИЯ

Соединение	S_{298}° э. е.	Литератур- ный источник	Соединение	S_{298}° э. е.	Литератур- ный источник
ScBr ₃	36,7 40	[121] [119]	GdBr ₃	45 46	[141] [119]
YBr ₃	42	[119]	TbBr ₃	46	[119]
LaBr ₃	43 45	[141] [119]	DyBr ₃	47 45	[141] [119]
CeBr ₃	45 46 49,5	[119] [141] [120]	HoBr ₃	45 47	[119] [141]
PrBr ₃	46	[119]	ErBr ₃	44 46	[119] [141]
NdBr ₃	47	[119]	TmBr ₃	44	[119]
SmBr ₂	35	[119]	YbBr ₂	36	[119]
SmBr ₃	46 47	[141] [119]	YbBr ₃	44	[119]
ErBr ₃	45 46 50,7	[141] [119] [138]	LuBr ₃	41 44	[141] [119]

Таблица 148
ЭНТРОПИЯ ТРИБРОМИДОВ Р. З. Э.

Соединение	$S_T^\circ - S_{298}^\circ$ э. е., при температуре, °К									
	400	500	600	700	800	900	1000	1100	1200	1300
I	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
CeBr ₃ (тв)	7,23	12,86	17,57	21,65	25,25	28,50	31,47	—	—	—
CeBr ₃ (ж)	—	—	—	—	—	—	—	47,28	(50,46)*	(53,38)
NdBr ₃ (тв)	7,18	12,80	17,53	21,64	25,28	27,58	—	—	—	—

Продолжение табл. 148

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
NdBr ₃ (ж)	—	—	—	—	—	—	43,35	46,88	(50,10)	(53,06)
GdBr ₃ (тв)	7,02	12,43	16,90	20,72	24,06	27,04	29,74	—	—	—
GdBr ₃ (ж)	—	—	—	—	—	—	—	41,10	44,00	(46,67)
HoBr ₃ (тв)	7,12	12,62	17,18	21,09	24,52	27,58	30,35	32,89	—	—
HoBr ₃ (ж)	—	—	—	—	—	—	—	—	45,32	48,08

* В скобках приведены значения, полученные экстраполяцией.

Энтальпия образования

Для бромидов редкоземельных элементов, скандия и иттрия имеются только оценочные величины энтальпии образования [121, 122, 123, 125] за исключением ди- и трибромида европия, для которого величины энтальпии образования получены из данных по испарению [138, 139]. Сведения о величинах энтальпии образования приведены в табл. 149.

Таблица 149
ЭНТАЛЬПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ТРИБРОМИДОВ Р. З. Э., СКАНДИЯ И ИТТРИЯ

Соединение	$-\Delta H_{f298}^\circ$	Литератур- ный источник	Соединение	$-\Delta H_{f298}^\circ$	Литератур- ный источник
ScBr ₃	171,5 173,0	[121] [125]	EuBr ₂	178,0	[139]
YBr ₃	137,5	[125]	EuBr ₃	186,1	[138]
LaBr ₃	214 221	[123] [122]	GdBr ₃	205 200 203	[122] [123] [122]
CeBr ₃	212 218	[123] [122]	TbBr ₃	200	[122]
PrBr ₃	215 218	[122] [123]	DyBr ₃	197	[122]
NdBr ₃	208 212	[123] [122]	HoBr ₃	193	[123]
SmBr ₃	207 209	[125] [123]	ErBr ₃	190	[123]
			TmBr ₃	191 190	[122] [122]
			YbBr ₃	194	[122]

Изобарный потенциал образования

Феррис, Майлен и Смит [109] оценили изобарные потенциалы образования трибромидов лантана и неодима при 640° К из коэффициентов распределения в системах галогенид лития — висмут и получили для LaBr_3 $\Delta G_f = -174,2 \pm 4,4$ ккал/моль и для NdBr_3 $\Delta G_f = -156,7 \pm 5,5$ ккал/моль.

§ 8. ИОДИДЫ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ, СКАНДИЯ И ИТТРИЯ

Кристаллическая структура, плотность, температура плавления и превращений

Редкоземельные элементы образуют с иодом иодиды состава LnI_3 и LnI_2 . Известны диiodиды для лантана, церия, празеодима, неодима, гадолиния, самария, европия, диспрозия, тулия и иттербия [135, 148]. Диiodиды лантана, церия и празеодима существуют [142, 143, 144] одновременно с фазой, промежуточной между LnI_2 и LnI_3 (например, LaI_2 с $\text{LaI}_{2,4}$). Неодим с иодом [67, 68, 145] образует фазу $\text{NdI}_{1,95}$, называемую диiodидом. Триiodиды известны для скандия и иттрия и всех р. з. э. кроме европия. Фазовые соотношения в системах $\text{Ln}-\text{LnI}_3$ изучали в работах [67, 68, 98, 142—145]. Сведения о кристаллической структуре и плотности приведены в табл. 150, 151. Триiodиды неодима, гадолиния и тербия существуют в двух модификациях: низкотемпературной и высокотемпературной [50, 51, 98]. Значения температуры, энтальпии и энтропии перехода составляют [50] для NdI_3 : 847° К, 3,3 ккал/моль, 3,9 э. е.; для GdI_3 : 1013° К, 0,14 ккал/моль, 0,14 э. е. и для TbI_3 : 1080° К, 0,33 ккал/моль, 0,30 э. е. соответственно.

Таблица 150

ПАРАМЕТРЫ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ ИОДИДОВ Р. З. Э. СКАНДИЯ И ИТТРИЯ ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

Соединение	Кристаллическая структура	Параметры решетки, Å			Литературный источник
		a	b	c	
1	2	3	4	5	6
ScI_3	Ромб.одр.*	7,135	—	20,360	[147]
YI_3	»	7,505	—	20,88	[147]
LaI_3	Орторомб.	4,37	14,01	10,04	[146]
CeI_3	»	4,341	14,00	10,015	[146]
PrI_3	»	4,309	13,98	9,958	[146]

Продолжение табл. 150

1	2	3	4	5	6
NdI_3	Орторомб.	4,284	13,979	9,948	[146]
SmI_3	Ромб.одр.*	7,49	—	20,80	[146]
GdI_3	»	7,539	—	20,83	[146]
GdI_2	Гексаг.	8,67	—	5,75	[98]
EuI_2	Монокл.	7,62	8,23 ($\beta = 98^\circ$)	7,88	[126]
TbI_3	Ромб.одр.*	7,526	—	20,838	[146]
DyI_3	»	7,488	—	20,833	[146]
	»	7,506	—	20,843	[148]
DyI_2	»	4,61	—	20,86	[148]
HoI_3	»	7,474	—	20,817	[146]
ErI_3	»	7,451	—	20,78	[146]
TmI_3	»	7,415	—	20,78	[146]
TmI_2	Гексаг.	4,52	—	6,967	[127]
YbI_3	Ромб.одр.*	7,434	—	20,72	[146]
YbI_2	Гексаг.	4,503	—	6,972	[127]
	Кубич.	4,403	—	—	[128]
LuI_3	Ромб.одр.*	7,395	—	20,71	[146]

* Даны параметры гексагональной ячейки.

Таблица 151

ПЛОТНОСТЬ ИОДИДОВ Р. З. Э. ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ [44]

Соединение	Тип структуры	Плотность, г/см ³	Соединение	Тип структуры	Плотность, г/см ³
LaI_3	Орторомб.	2,246	DyI_3	Ромб.одр.	3,210
CeI_3	»	2,273	HoI_3	»	3,240
PrI_3	»	2,309	ErI_3	»	3,279
NdI_3	»	2,342	TmI_3	»	3,321
GdI_3	Ромб.одр.	3,138	YbI_3	»	3,331
TbI_3	»	3,155	LuI_3	»	3,386

В табл. 152 и 153 приведены данные по температуре, энтальпии и энтропии плавления.

Таблица 152

ТЕМПЕРАТУРА ПЛАВЛЕНИЯ ИОДИДОВ Р. З. Э., СКАНДИЯ И ИТТРИЯ

Соединение	$t_m, ^\circ\text{C}$	Литератур- ный источник	Соединение	$t_m, ^\circ\text{C}$	Литератур- ный источник
ScI ₃	909 920	[115, 116] [46]	SmI ₃	850 (разлаг.)	[46]
YI ₃	965 997 1000	[46] [130] [112]	SmI ₂	520	[46]
LaI ₃	761 772 776 778	[44] [46] [143] [50]	EuI ₂	580	[126]
LaI ₂	820 830	[142] [44]	GdI ₃	925 926 930 931	[46] [112] [50] [98]
CeI ₃	752 760 761 766	[112] [50] [44] [46]	GdI ₂	831	[98, 112]
CeI ₂	808	[142]	TbI ₃	955 957	[44, 50] [46]
PrI ₃	733 737 738	[112] [46] [50]	DyI ₃	955 978	[44] [46]
PrI ₂	758 760	[142] [44]	HoI ₃	994 1010	[46] [112]
NdI ₃	775 784 787	[112] [46] [50]	ErI ₃	1014 1015 1020	[129] [46] [112]
NdI ₂	562 565	[68] [44]	TmI ₃	1015 1021	[130] [46]
			TmI ₂	756	[46, 127]
			YbI ₃	1030 (разлаг.)	[44, 46]
			YbI ₂	772	[46, 127]
			LuI ₃	1045 1050	[112] [46]

Таблица 153

ТЕМПЕРАТУРА ПЛАВЛЕНИЯ, ЭНТАЛЬПИЯ И ЭНТРОПИЯ ПЛАВЛЕНИЯ ИОДИДОВ Р. З. Э., СКАНДИЯ И ИТТРИЯ [50, 51, 118]

Соедине- ние	$T_m, ^\circ\text{K}$	$\Delta H_m,$ ккал/моль	$\Delta S_m,$ э. е.	Соедине- ние	$T_m, ^\circ\text{K}$	$\Delta H_m,$ ккал/моль	$\Delta S_m,$ э. е.
1	2	3	4	1	2	3	4
ScI ₃	1248	(18) *	—	PrI ₃	1011	12,7	12,6
YI ₃	1273	(12)	—		1006	(8)	(8)
LaI ₃	1051 1034	13,4 (8)	12,7 (8)	NdI ₃	1060 1048	9,9 (8)	9,4 (8)
CeI ₃	1033 1025	12,4 (8)	12 (8)	SmI ₃	1093	(9)	(8)
				SmI ₂	800	(5)	(6)

Продолжение табл. 153

1	2	3	4	1	2	3	4
EuI ₂	800	(5)	(6)	HoI ₃	1283	(10)	(8)
GdI ₃	1203 1199	12,9 (10)	10,7 (8)	ErI ₃	1293	(10)	(8)
TbI ₃	1228 1225	13,7 (10)	11,2 (8)	TmI ₃	1288	(10)	(8)
DyI ₃	1228	(10)	(8)	YbI ₃	1300	(10)	(8)
				YbI ₂	800	(5)	(6)
				LuI ₃	1318	(11)	(8)

* В скобках приведены значения, полученные оценкой.

Давление насыщенного пара

Давление насыщенного пара триидов лантана, празеодима и неодима методом Кнудсена измерили Шимазаки и Нива [49]. Их данные представлены в табл. 154 и могут быть описаны уравнениями:

$$\text{для LaI}_3(\text{тв}) \lg P (\text{мм рт. ст.}) = -\frac{15397}{T} + 12,845;$$

$$\text{для PrI}_3(\text{тв}) \lg P (\text{мм рт. ст.}) = -\frac{14640}{T} + 12,703;$$

$$\text{для NdI}_3(\text{тв}) \lg P (\text{мм рт. ст.}) = -\frac{14495}{T} + 12,475.$$

Таблица 154

ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА ИОДИДОВ ЛАНТАНА, ПРАЗЕОДИМА И НЕОДИМА

$T, ^\circ\text{K}$	$P \cdot 10^3, \text{ мм рт. ст.}$		
	LaI ₃ (тв)	PrI ₃ (тв)	NdI ₃ (тв)
933	—	1,04	—
943	—	1,57	—
953	0,521	2,01	1,75
963	0,716	3,14	2,85
973	1,00	—	3,56
983	1,38	6,29	5,13—5,76
992	2,13	8,98—9,14	7,25—7,60
1002	3,10	12,36	10,17
1012	4,51	12,70	—

Для триидов скандия и иттрия методом Кнудсена получены уравнения [115, 116, 135]:

$$\text{для } \text{ScI}_3(\text{тв}) \lg P(\text{мм рт. ст.}) = -\frac{13\,348}{T} + 14,170;$$

$$\text{для } \text{YI}_3(\text{тв}) \lg P(\text{мм рт. ст.}) = -\frac{11\,706}{T} + 9,540.$$

Хираяма и Камп [149] измерили давление насыщенного пара триидов празеодима и неодима методом Кнудсена в интервале температур от 850 до 1040° К и получили:

$$\text{для } \text{PrI}_3(\text{тв}) \lg P(\text{мм рт. ст.}) = -\frac{15281 \pm 302}{T} + (13,75 \pm 0,32),$$

$$\text{для } \text{NdI}_3(\text{тв}) \lg P(\text{мм рт. ст.}) = -\frac{15037 \pm 125}{T} + (13,51 \pm 0,13).$$

Для других иодидов редкоземельных элементов данные по давлению насыщенного пара отсутствуют. В табл. 155 приведены значения энтальпии и энтропии испарения и возгонки, рассчитанные из экспериментальных данных [49, 149].

Таблица 155
ЭНТАЛЬПИЯ И ЭНТРОПИЯ ВОЗГОНКИ
И ИСПАРЕНИЯ ИОДИДОВ Р. З. Э.

Соединение	T, °К	ΔH_T° , ккал/моль	ΔS_T° , э. е.	Литературный источник
LaI_3 (тв)	298	80,0	62,3	[49]
	1034 (T_m)	69,7	44,9	
LaI_3 (ж)	1745 (T_b)	52	29	[49]
PrI_3 (тв)	298	75,7	60,7	[49]
	298	78,9	57,8	[49]
	937	69,93	49,7	[149]
	1006 (T_m)	65,8	43,8	[49]
PrI_3 (ж)	1695 (T_b)	48	28	[49]
NdI_3 (тв)	298	75,8	60,7	[49]
	298	77,8	60,6	[49]
	943	68,81	48,6	[149]
	1048 (T_m)	65,3	42,9	[49]
NdI_3 (ж)	1710 (T_b)	48	28	[49]

Теплоемкость

Низкотемпературную теплоемкость трииодида гадолиния в интервале температур от 1,5 до 5,7° К измеряли Хови, Вуола и Сальмен-пера [100]. Для других иодидов редкоземельных элементов данных по низкотемпературным теплоемкостям нет.

В табл. 156 приведены коэффициенты уравнений температурной зависимости теплоемкости триидов лантана, неодима, гадолиния и тербия, рассчитанные из данных по измерению энтальпии [50].

Таблица 156
КОЭФФИЦИЕНТЫ УРАВНЕНИЙ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ
ТЕПЛОЕМКОСТИ ТРИИОДИДОВ Р. З. Э.
 $C_p = A + BT - CT^{-2}$, кал/(моль·град)

Соединение	A	B·10 ⁴	C·10 ⁻⁵	Температурный интервал, °К
LaI_3 (тв)	23,222	4,736	0,653	298—1051
LaI_3 (ж)	36,273	—	—	1051—1200
NdI_3 (тв)	27,715	8,558	0,148	298—847
	28,057	—	—	847—1060
NdI_3 (ж)	37,224	—	—	1060—1200
GdI_3 (тв)	24,288	1,800	1,002	298—1013
	30,638	—	—	1013—1204
GdI_3 (ж)	37,250	—	—	1204—1300
TbI_3 (тв)	23,902	3,756	1,086	298—1080
	29,717	—	—	1080—1228
TbI_3 (ж)	37,585	—	—	1228—1300

Крестов [141] методом аддитивного расчета теплоемкости ионных кристаллов рассчитал коэффициенты температурной зависимости теплоемкости всех редкоземельных элементов.

Энтальпия

Дворкин и Бредиг [50] методом смешения измерили энтальпию триидов лантана, неодима, гадолиния и тербия в интервале температур от 400 до 1300° К. Их данные приведены в табл. 157 и 158.

Таблица 157
КОЭФФИЦИЕНТЫ УРАВНЕНИЙ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ
ЭНТАЛЬПИИ ТРИИОДИДОВ Р. З. Э.

$$H_T^\circ - H_{298}^\circ = A + BT + CT^2 + DT^{-1}, \text{ кал/моль}$$

Соединение	A·10 ⁻³	B	C·10 ³	D·10 ⁻⁴	Температурный интервал, °К
1	2	3	4	5	6
LaI_3 (тв)	—7,353	23,222	2,368	6,529	298—1051
LaI_3 (ж)	—5,015	36,273	—	—	1051—1200

Продолжение табл. 157

1	2	3	4	5	6
NdI ₃ (тв)	-6,904 -5,860	21,715 28,057	4,279 —	1,478 —	298—847 847—1060
NdI ₃ (ж)	-5,668	37,224	—	—	1060—1200
GdI ₃ (тв)	-7,657 -12,925	24,288 30,638	0,900 —	10,02 —	298—1013 1013—1204
GdI ₃ (ж)	-7,986	37,250	—	—	1204—1300
TbI ₃ (тв)	-7,658 -11,313	23,902 29,717	1,878 —	10,865 —	298—1080 1080—1228
TbI ₃ (ж)	-7,244	37,585	—	—	1228—1300

Таблица 158
ЭНТАЛЬПИЯ ТРИИОДИДОВ Р. З. Э.

Соединение	$H_T^\circ - H_{298}^\circ$, кал/моль, при температуре, °К									
	400	500	600	700	800	900	1000	1100	1200	1300
LaI ₃ (тв)	2480	4980	7540	10 160	12 820	15 540	18 300	—	—	—
LaI ₃ (ж)	—	—	—	—	—	—	—	34 890	38 510	(42 140) *
NdI ₃ (тв)	2505	5050	7690	10 410	13 230	19 390	22 200	—	—	—
NdI ₃ (ж)	—	—	—	—	—	—	—	35 280	39 000	(42 720)
GdI ₃ (тв)	2450	4910	7410	9 930	12 480	15 040	17 630	20 720	23 840	—
GdI ₃ (ж)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	40 440
TbI ₃ (тв)	2475	4980	7540	10 150	12 800	15 500	18 230	21 380	24 350	—
TbI ₃ (ж)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	41 260

* В скобках приведены значения, полученные экстраполяцией.

Энтропия

Для иодидов редкоземельных элементов экспериментальных данных по стандартной энтропии нет. В табл. 159 приведены оценочные значения стандартной энтропии.

Таблица 159
ЭНТРОПИЯ ТРИИОДИДОВ Р. З. Э., СКАНДИЯ И ИТРИЯ

Соединение	S_{298}° , э. е.	Литератур- ный источник	Соединение	S_{298}° , э. е.	Литератур- ный источник
ScI ₃	44	[119]	GdI ₃	48	[118]
YI ₃	45	[119]		51,8	[121]
	47,5	[121]	TbI ₃	48	[119]
LaI ₃	49	[119]	DyI ₃	47	[119]
	51,3	[121]		51,9	[121]
CeI ₃	51,3	[121]	HoI ₃	47	[119]
PrI ₃	50	[119]		52	[121]
	51,3	[121]	ErI ₃	47	[119]
	55,7	[149]		52	[121]
NdI ₃	49	[119]	TmI ₃	47	[119]
	51,4	[121]		52,1	[121]
	56	[149]	YbI ₃	47	[119]
SmI ₃	49	[119]	YbI ₂	40	[119]
	51,6	[121]	LuI ₃	46	[119]
SmI ₂	40	[119]		51,3	[121]
EuI ₂	40	[119]			

Дворкин и Бредиг [50] из данных по энтальпии рассчитали значения изменения энтропии $S_T^\circ - S_{298}^\circ$ в интервале температур от 400 до 1300° К. Эти значения приведены в табл. 160.

Таблица 160
ЭНТРОПИЯ ТРИИОДИДОВ Р. З. Э.

Соединение	$S_T^\circ - S_{298}^\circ$, э. е., при температуре, °К									
	400	500	600	700	800	900	1000	1100	1200	1300
LaI ₃ (тв)	7,14	12,73	17,39	21,42	24,98	28,18	31,09	—	—	—
LaI ₃ (ж)	—	—	—	—	—	—	—	46,87	50,02	(52,93) *
NdI ₃ (тв)	7,22	12,90	17,71	21,90	25,66	32,93	35,89	—	—	—
NdI ₃ (ж)	—	—	—	—	—	—	—	48,25	51,49	(54,47) *
GdI ₃ (тв)	7,07	12,56	17,11	20,99	24,39	27,42	30,14	33,14	35,81	—
GdI ₃ (ж)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	49,48
TbI ₃ (тв)	7,14	12,72	17,39	21,41	24,95	28,12	31,01	33,99	36,58	—
TbI ₃ (ж)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	50,59

* В скобках приведены значения, полученные экстраполяцией.

Энтальпия образования

Надежных экспериментальных данных для энтальпии образования иодидов редкоземельных элементов нет. В табл. 161 приведены значения энтальпии образования, полученные методами приближенных расчетов или оценкой, а также экспериментальные данные Боммера и Хоманна [131].

Таблица 161
ЭНТАЛЬПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ТРИИОДИДОВ Р. З. Э., СКАНДИЯ И ИТТРИЯ

Соединение	$-\Delta H_f^{298}$, ккал/моль	Литератур- ный источник	Соединение	$-\Delta H_f^{298}$, ккал/моль	Литератур- ный источник
ScI ₃	128 127,0	[122] [135]	SmI ₃	149 153,4	[86] [135]
YI ₃	136,0 143,4	[124] [135]	GdI ₃	147,6	[135]
LaI ₃	157,0	[131]	TbI ₃	147	[122]
CeI ₃	156,3 163,4 168	[132] [131] [123]	DyI ₃	144	[131]
PrI ₃	152,5 161,5	[124] [131]	HoI ₃	141,7	[135]
NdI ₃	150,2 158,3 152	[132] [131] [149]	ErI ₃	140,0	[135]
			TmI ₃	137,8	[135]
			YbI ₃	130	[86]
			LuI ₃	133,2	[135]

Глава III

ОКИСЛЫ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ,
СКАНДИЯ И ИТТРИЯ

§ 9. КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ПОЛИМОРФИЗМ

Полиморфизму полуторных окислов редкоземельных элементов посвящены многочисленные исследования [1—37]. Для них установлены три основных типа структур: гексагональная *A*-форма, устойчивая при высоких температурах, кубическая *C*-форма, устойчивая при низких температурах, моноклинная *C*-форма, устойчивая при низких температурах и моноклинная *B*-форма, устойчивая при промежуточных температурах. Кроме того, известны гексагональная *H*-форма и объемноцентрированная *X*-форма, устойчивые при температурах, близких к температурам плавления окислов. В табл. 162 приведены температуры полиморфных превращений полуторных окислов редкоземельных элементов.

Параметры кристаллической решетки при нормальных условиях приведены в табл. 163, а параметры при повышенной температуре — в табл. 164.

В табл. 165 содержатся сведения по температурам плавления окислов р. з. э.

Высшие окислы р. з. э. известны для церия, празеодима и тербия. Двухкислы кристаллизуются в кубической гранецентрированной решетке типа флюорита. Параметры решетки приведены в табл. 166.

Церий, празеодим и тербий образуют ряд промежуточных окислов в интервале между полуторной окисью и двухокисью. Фазовые соотношения в системе $\text{CeO}_2\text{—Ce}_2\text{O}_3$ изучались в работах [38—43]. Кроме CeO_2 и Ce_2O_3 , найдены три ромбоэдрические фазы $\beta\text{-CeO}_{1,812\text{—}1,805}$, $\gamma\text{-CeO}_{1,782}$ и $\delta\text{-CeO}_{1,772\text{—}1,710}$ и одна фаза объемноцентрированная кубическая *C*-типа $\text{CeO}_{1,688\text{—}1,651}$. Фазовые соотношения в системе $\text{PrO}_2\text{—Pr}_2\text{O}_3$ [44—51] и в системе $\text{TbO}_2\text{—Tb}_2\text{O}_3$ [50—54] близки к фазовым соотношениям в системе $\text{CeO}_2\text{—Ce}_2\text{O}_3$. Для всех элементов существует окисел состава $\text{MeO}_{1,72}$, причем $\text{TbO}_{1,72}$ изоструктурен с $\text{PrO}_{1,72}$, $\text{CeO}_{1,78}$ — с $\text{PrO}_{1,78}$ и $\text{TbO}_{1,81}$ — с $\text{CeO}_{1,81}$. Данные по структуре промежуточных окислов празеодима и тербия приведены в табл. 167.

Из низших окислов р. з. э. в разное время были описаны EuO [55—58], Eu_2O_3 [59—61], SmO [57, 58] и YbO [58, 60]. Из них достоверно установлено существование моноокиси европия EuO и окиси европия Eu_2O_3 . Моноокись европия имеет кубическую структуру

Таблица 162
ТЕМПЕРАТУРЫ ПОЛИМОРФНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ПОЛУТОРНЫХ ОКИСЛОВ Р.З.Э., °С

Оксид	Типы структур *	C→A	C→B	B→A	B→H	C→H	A→H	H→X
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Sc ₂ O ₃	C	—	—	—	—	—	—	—
Y ₂ O ₃	A, B, C, H	—	—	—	—	—	—	—
La ₂ O ₃	A, H	—	—	—	—	—	2380 [12—23]	—
Ce ₂ O ₃	A	—	—	—	—	—	2050 [12—23]	2110 [12—23]
Pr ₂ O ₃	A, B, C, H, X	650 [4]	—	810 [1]	—	—	1950 [12—23]	2150 [12—23]
Nd ₂ O ₃	A, B, C, H, X	650 [8], 600 [6], 810 [3]	915 [4]	1030 [4]	—	—	2100 [12—23]	2200 [12—23]
Sm ₂ O ₃	A, B, C, H, X	—	950 [5, 8], 840 [4], 875 [6], 735 [1], 1150 [3]	1900 [12—23], 1850 [1]	—	—	2100 [12—23]	2250 [12—23]
Eu ₂ O ₃	A, B, C, H, X	—	1075 [5, 8], 1100 [6], 800 [1], 1350 [3]	2040 [12—23]	—	—	2140 [12—23]	2270 [12—23]
Gd ₂ O ₃	B, C, H, X	—	1225 [5], 1000 [7]	—	2170 [12—23]	—	—	2360 [12—23]
Tb ₂ O ₃	B, C, H	—	1500 [13], 1600 [27], 1875 [6], 1850 [9]	—	2160 [12—23]	—	—	—

Продолжение табл. 162

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Dy ₂ O ₃	B, C, H	—	1900 [13], 2300 [7], 2150 [6], 2150 [9]	—	2200 [12—23]	—	—	—
Ho ₂ O ₃	B, C, H	—	2200 [12—23]	—	2240 [12—23]	—	—	—
Er ₂ O ₃	B, C, H	—	—	—	—	2280 [12—23]	—	—
Tm ₂ O ₃	B, C, H	—	—	—	—	—	—	—
Yb ₂ O ₃	B, C, H	—	—	—	—	2380 [12—23]	—	—
Lu ₂ O ₃	B, C	—	—	—	—	—	—	—

* Подчеркнуты типы структур, для которых имеются термодинамические данные.

Таблица 163
ПАРАМЕТРЫ РЕШЕТОК ОКИСЛОВ Р.З.Э., СКАНДИЯ И ИТРИЯ

Оксид	Параметры, Å				Литературный источник
	a	b	c	β, град	
1	2	3	4	5	6
C—Sc ₂ O ₃ B—Y ₂ O ₃	9,854±0,005 13,91±0,01	— 3,483±0,003	— 8,593±0,008	— 100,15±0,05	[157] [29]

Продолжение табл. 163

1	2	3	4	5	6
A—La ₂ O ₃	3,938±0,003 3,9373 3,937	—	6,128±0,005 6,1299 6,13	—	[29] [28] [11, 12—23]
A—Ce ₂ O ₃	3,88 3,889	—	6,06 6,054	—	[30] [38]
A—Pr ₂ O ₃	3,859±0,003 3,857±0,003 3,85	—	6,008±0,003 6,016±0,005 6,01	—	[44] [29] [12—23]
C—Pr ₂ O ₃	5,570±0,002 5,068	—	—	—	[44] [3]
A—Nd ₂ O ₃	3,829±0,003 3,831 3,833	—	6,002±0,005 5,999 5,996	—	[29] [12—23] [11, 12—23]
C—Nd ₂ O ₃	5,540	—	—	—	[5, 12—23]
B—Sm ₂ O ₃	14,15±0,02 14,18±0,01 14,177	3,624±0,004 3,636±0,003 3,633	8,824±0,008 8,841±0,008 8,847	99,5±0,05 99,92±0,05 99,96	[28] [29] [64]
C—Sm ₂ O ₃	5,466±0,003 5,467	—	—	—	[31] [12—23, 34]
B—Eu ₂ O ₃	14,09±0,02 14,12±0,01 14,082	3,601±0,004 3,600±0,003 3,604	8,790±0,008 8,801±0,008 8,778	99,8±0,05 99,98±0,05 100,00	[28] [29] [59]
C—Eu ₂ O ₃	5,433±0,003 5,434	—	—	—	[31] [11—23]
B—Gd ₂ O ₃	14,06±0,02 14,08±0,01 14,061±0,002	3,567±0,004 3,571±0,003 3,561±0,006	8,761±0,008 8,764±0,008 8,760±0,007	100,10±0,05 100,03±0,05 100,10±0,08	[28] [29] [32]

Продолжение табл. 163

1	2	3	4	5	6
C—Gd ₂ O ₃	5,406±0,003 5,403	—	—	—	[31] [65]
B—Tb ₂ O ₃	14,04±0,01	3,541±0,003	8,725±0,008	100,06±0,05	[29]
C—Tb ₂ O ₃	5,365±0,003 5,364	—	—	—	[33] [66]
B—Dy ₂ O ₃	13,97±0,01	3,519±0,003	8,661±0,008	100,0	[29]
C—Dy ₂ O ₃	5,333±0,003	—	—	—	[31, 67] [34]
B—Ho ₂ O ₃	13,90±0,01	3,492±0,003	8,592±0,008	99,98±0,05	[29]
C—Ho ₂ O ₃	5,303±0,003	—	—	—	[31, 34]
B—Er ₂ O ₃	13,87±0,01	3,470±0,003	8,555±0,008	100,17±0,05	[29]
C—Er ₂ O ₃	5,273±0,002 5,275	—	—	—	[32] [67, 34]
B—Tm ₂ O ₃	13,81±0,01	3,447±0,003	8,505±0,008	100,20±0,05	[29]
C—Tm ₂ O ₃	5,244±0,003	—	—	—	[31, 34]
B—Yb ₂ O ₃	13,73±0,01	3,425±0,003	8,452±0,008	100,17±0,05	[29]
C—Yb ₂ O ₃	5,220±0,004 5,218	—	—	—	[31] [67]
B—Lu ₂ O ₃	13,70±0,01	3,410±0,003	8,425±0,008	100,22±0,05	[29]
C—Lu ₂ O ₃	5,195±0,003	—	—	—	[31]

Таблица 164

ПАРАМЕТРЫ РЕШЕТКИ ГЕКСАГОНАЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ
А- И Н-ТИПА ПОЛУТОРНЫХ ОКИСЛОВ Р. З. Э.
ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ [12—23]

Оксид	Типы структур	Температура, °C	Параметры, Å	
			a	c
La ₂ O ₃	A	1940	4,028	6,385
	H	2120	4,063	6,43
Pr ₂ O ₃	A	1910	3,93	6,252
	H	2130	3,975	6,31
Nd ₂ O ₃	A	1910	3,912	6,227
	H	2130	3,957	6,285
Sm ₂ O ₃	A	1950	3,864	6,173
	H	2200	3,905	6,215
Eu ₂ O ₃	A	2120	3,84	6,14
Gd ₂ O ₃	H	2250	3,865	6,165
Tb ₂ O ₃	H	2250	3,84	6,13
Dy ₂ O ₃	H	2250	3,82	6,115
Ho ₂ O ₃	H	2330	3,80	6,08
Er ₂ O ₃	H	2300	3,78	6,05
Tm ₂ O ₃	H	2280	—	6,04

Таблица 165

ТЕМПЕРАТУРА ПЛАВЛЕНИЯ ОКИСЛОВ Р. З. Э., СКАНДИЯ И ИТРИЯ

Оксид	Температура плавления		
	°C [21]	°C [24, 25]	°K [37]
1	2	3	4
Sc ₂ O ₃	—	2403	—
Y ₂ O ₃	2435	2376	—
La ₂ O ₃	2300	2256	2490
Pr ₂ O ₃	2296	—	2400
Pr ₆ O ₁₁	—	2183	—
Nd ₂ O ₃	2310	2233	2485
Sm ₂ O ₃	2320	2269	2535
Eu ₂ O ₃	2330	2291	2275
Gd ₂ O ₃	2395	2330	2595

Продолжение табл. 165

1	2	3	4
Tb ₂ O ₃	2390	—	2565
Tb ₄ O ₇	—	2303	—
Dy ₂ O ₃	2391	2228	2625
Ho ₂ O ₃	2396	2330	2640
Er ₂ O ₃	2400	2344	2660
Tm ₂ O ₃	—	2341	2665
Yb ₂ O ₃	2411	2335	2645
Lu ₂ O ₃	—	2373	2740

Таблица 166

ПАРАМЕТР РЕШЕТКИ ДВУОКСИДОВ Р. З. Э.

Оксид	Параметр a, Å	Литературный источник
CeO ₂	5,411±0,001	[63]
PrO ₂	5,394±0,002	[63]
	5,393±0,001	[44]
TbO ₂	5,213±0,005	[33]
	5,220	[54]

Таблица 167

СТРУКТУРА ПРОМЕЖУТОЧНЫХ ОКИСЛОВ В СИСТЕМАХ
PrO₂—Pr₂O₃ [44] и TbO₂—Tb₄O₇ [54]

Оксид	Типы структур	Параметры ячейки	
		a, Å	α
1	2	3	4
PrO _{1,833}	Кубич. гранецентр.	5,469±0,003	—
PrO _{1,829}		5,471±0,003	—
PrO _{1,81}		5,478±0,004	—
PrO _{1,80}		5,482±0,003	—
PrO _{1,78}	Ромбоэдр.	5,487±0,002	90° 17'
		6,750	99° 23'
PrO _{1,71}		5,516	89° 42'

Продолжение табл. 167

1	2	3	4
PrO _{1.68}	Кубич. объемноцентр.	5,535	—
TbO _{1.83}	Ромбоэдр.	5,283	89° 41'
TbO _{1.81}	Трилин.	5,286 *	89° 25' **
TbO _{1.72}	Ромбоэдр.	5,319	89° 41'
TbO _{1.52}	Кубич. объемноцентр. или монокл.	6,509	99° 21'

* $a = b = c$. ** $\alpha = \beta, \gamma = 90^\circ$.

с постоянной решетки $a = 5,1426 \pm 0,0005 \text{ \AA}$ [55] и $a = 5,1439 \text{ \AA}$ [57], а окисел Eu₂O₄ орторомбоэдрического типа с параметрами решетки $a = 10,085 \text{ \AA}$, $b = 12,054 \text{ \AA}$, $c = 3,502 \text{ \AA}$ [59] и $a = 10,094 \text{ \AA}$, $b = 12,068 \text{ \AA}$, $c = 3,500 \text{ \AA}$ [60]. Термодинамические расчеты, проведенные в работе [56], показали, что моноокисы самария и иттербия при повышенных температурах неустойчивы и не могут быть получены. Кроме того, Хашке и Эйк [62], изучая испарение оксикарида иттербия Yb₂OC, показали, что за моноокис иттербия в ранних работах принимали оксикарид иттербия.

§ 10. ИСПАРЕНИЕ

Для большинства окислов р. з. э. испарение проходит практически без изменения состава твердой фазы [68] в соответствии



Первая из этих реакций преобладает для полуторных окислов скандия, иттрия, лантана, неодима и тулия. При испарении полуторных окислов самария, европия, гадолиния, тербия, диспрозия и гольмия заметную роль наряду с первой играет и вторая реакция, а при испарении полуторного окисла иттербия преобладает вторая реакция. Кроме молекул кислорода, соответствующих моноокисей и металлов газовая фаза иногда содержит незначительные количества молекул типа Ln₂O, Ln₂O₂, Ln₂O₃, LnO₂.

При испарении высших окислов церия, празеодима и тербия происходит изменение состава твердой фазы до полуторного окисла. Данные по составу окислов р. з. э., полученные масс-спектрометрическим методом различными исследователями, приведены в табл. 168.

Таблица 168

СОСТАВ ПАРА ОКИСЛОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Окисел	Состав пара *	Основные реакции при испарении	Литературный источник
Sc ₂ O ₃	ScO, Sc, O, Sc ₂ O	Sc ₂ O ₃ (тв) = 2ScO (г) + O (г)	[69—73]
Y ₂ O ₃	YO, Y, O, Y ₂ O, Y ₂ O	Y ₂ O ₃ (тв) = 2YO (г) + O (г)	[69, 73—76]
La ₂ O ₃	LaO, O, La ₂ O, La ₂ O ₂ , La ₂ O ₃	La ₂ O ₃ (тв) = 2LaO (г) + O (г)	[69, 71—74, 77, 78]
CeO ₂ , Ce ₂ O ₃	CeO, Ce ₂ O ₃ , O	—	[74, 75, 79]
PrO _{1.83} , Pr ₂ O ₃	PrO, PrO ₂ , O	—	[74, 80]
Nd ₂ O ₃	NdO, O	Nd ₂ O ₃ (тв) = 2NdO (г) + O (г)	[69, 74, 77, 79—81]
Sm ₂ O ₃	Sm, SmO, O	Sm ₂ O ₃ (тв) = 2SmO (г) + O (г)	[69, 74, 80, 81]
Eu ₂ O ₃	EuO, Eu, O	Eu ₂ O ₃ (тв) = 2EuO (г) + O (г)	[69, 74, 79—81]
Eu ₂ O ₄	Eu	3Eu ₂ O ₄ (тв) = 4Eu ₂ O ₃ (тв) + Eu (г)	[82]
EuO	Eu	4EuO (тв) = Eu ₂ O ₃ (тв) + Eu (г)	[82]
Gd ₂ O ₃	GdO, O, Gd	Gd ₂ O ₃ (тв) = 2GdO (г) + O (г)	[69, 74, 79, 81]
TbO _{1.72}	O, TbO, TbO ₂	2TbO _{1.72} (тв) = Tb ₂ O ₃ (тв) + 0,44O (г)	[68, 74, 83]
Tb ₂ O ₃	TbO, Tb, TbO ₂	Tb ₂ O ₃ (тв) = 2TbO (г) + O (г)	[74, 79, 80]
Dy ₂ O ₃	Dy, DyO, O	Dy ₂ O ₃ (тв) = 2DyO (г) + O (г)	[69, 79, 81]
Ho ₂ O ₃	Ho, HoO, O	Ho ₂ O ₃ (тв) = 2HoO (г) + O (г)	[69, 73, 79]
Er ₂ O ₃	ErO, Er, O	Er ₂ O ₃ (тв) = 2ErO (г) + O (г)	[69, 79, 80]
Tm ₂ O ₃	TmO, Tm, O	Tm ₂ O ₃ (тв) = 2TmO (г) + O (г)	[69, 81]
Yb ₂ O ₃	Yb, O, YbO	Yb ₂ O ₃ (тв) = 2Yb (г) + 3O (г)	[69, 79, 81]
Lu ₂ O ₃	Lu, O, LuO	Lu ₂ O ₃ (тв) = 2LuO (г) + O (г)	[69, 74, 79]

* Подчеркнуты компоненты, которые преобладают в газовой фазе.

Скорость испарения окисла скандия Sc_2O_3 методом Кнудсена определяли Эмис, Уэлш и Уайт [69] в интервале температур от 2400 до 2700° К и Семенов [70] в интервале температур от 2400 до 2570° К. Их данные приведены в табл. 169.

Таблица 169
ДАВЛЕНИЕ ПАРА КОМПОНЕНТОВ Sc_2O_3 , ПО [70]

$T, ^\circ\text{K}$	$p_{\text{ScO}} \cdot 10^6, \text{ ат}$	$p_{\text{O}} \cdot 10^6, \text{ ат}$
2551	5,74	1,46
2567	7,86	2,00
2567	5,95	1,52

Ниже представлены данные [69] по скорости испарения Sc_2O_3 :

$T, ^\circ\text{K}$	2596	2631	2671	2633	2555
$G \cdot 10^4, \text{ г}/(\text{см}^2 \cdot \text{с})$	0,934	1,40	2,03	2,70	0,548

Данные, полученные разными авторами, для энтальпии реакции испарения Sc_2O_3 , энергии диссоциации и энтальпии образования газообразной одноокиси скандия приведены в табл. 170.

Таблица 170
ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ИСПАРЕНИЯ Sc_2O_3

Метод	$\Delta H_0^\circ \text{ реакции}$ $\text{Sc}_2\text{O}_3 (\text{тв}) =$ $2\text{ScO} (\text{г}) +$ $+ \text{O} (\text{г}),$ ккал	$D_0^\circ \text{ ScO} (\text{г}),$ ккал/моль	$-\Delta H_0^\circ \text{ ScO} (\text{г}),$ ккал/моль	Литературный источник
Испарение Sc_2O_3 , метод Кнудсена	501,0 471,3	157,3 $163,6 \pm 0,2$		[70] [69]
Масс-спектрометрический метод, обменные реакции с участием $\text{ScO} (\text{г})$		165,3 $162,5 \pm 2,9$ $159,4 \pm 3,2$	15,8	[69] [73] [73]

Скорость испарения иттрия Y_2O_3 методом Кнудсена изучали Фоекс, Траверс и Кутере [84] в интервале температур от 2450 до 2550° К, Уэлш с соавторами [69, 75] в интервале температур от 2500 до 2700° К и Аккерман, Рау и Торн [76] в интервале температур от 2509 до 2720° К. Их данные приведены в табл. 171 и 172.

Таблица 171
ДАВЛЕНИЕ ПАРА КОМПОНЕНТОВ НАД Y_2O_3 , [75]

$T, ^\circ\text{K}$	$p_{\text{YO}} \cdot 10^6, \text{ ат}$	$p_{\text{O}} \cdot 10^6, \text{ ат}$
2500	2,70	0,53
2600	8,63	1,69
2700	24,0	4,3

Таблица 172
СКОРОСТЬ ИСПАРЕНИЯ Y_2O_3

$T, ^\circ\text{K}$	$G \cdot 10^4, \text{ г}/(\text{см}^2 \cdot \text{с})$	Литературный источник	$T, ^\circ\text{K}$	$G \cdot 10^4, \text{ г}/(\text{см}^2 \cdot \text{с})$	Литературный источник	$T, ^\circ\text{K}$	$G \cdot 10^4, \text{ г}/(\text{см}^2 \cdot \text{с})$	Литературный источник
2492	0,288	[69]	2574	0,800	[69]	2635	1,160	[69]
2492	0,263	[69]	2595	0,830	[69]	2644	1,11	[76]
2509	0,225	[76]	2598	0,496	[76]	2646	2,28	[69]
2543	0,422	[69]	2605	0,840	[69]	2671	1,24	[76]
2543	0,342	[69]	2605	0,840	[69]	2672	1,22	[76]
2543	0,392	[69]	2609	0,574	[76]	2685	1,27	[76]
2543	0,333	[69]	2637	2,26	[69]	2697	1,56	[76]
2557	0,433	[76]	2637	1,94	[69]	2720	2,07	[76]

Ниже приведена скорость испарения Y_2O_3 [84]:

$T, ^\circ\text{K}$	2450	2500	2550	2600	2650	2700
$G \cdot 10^4, \text{ г}/(\text{см}^2 \cdot \text{с})$	0,13	0,25	0,44	0,81	1,39	2,39

Данные, полученные разными авторами для энтальпии реакции испарения Y_2O_3 , энергии диссоциации и энтальпии образования газообразной одноокиси иттрия, приведены в табл. 173.

Таблица 173
ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ИСПАРЕНИЯ Y_2O_3

Метод	$\Delta H_0^\circ \text{ реакции}$ $\text{Y}_2\text{O}_3 (\text{тв}) =$ $2\text{YO} (\text{г}) +$ $+ \text{O} (\text{г}),$ ккал	$D_0^\circ \text{ YO} (\text{г}),$ ккал/моль	$-\Delta H_0^\circ \text{ YO} (\text{г}),$ ккал/моль	Литературный источник
Испарение Y_2O_3 , метод Кнудсена	502,6 489,0 489,6 499,5	$164,0 \pm 4,6$ $161,3 \pm 4,6$ $171,3 \pm 1,2$ $168,6 \pm 0,2$	— $11,8 \pm 4$ 11,5 7,5	[84] [75] [69] [76]
Масс-спектрометрический метод, обменные реакции с участием $\text{YO} (\text{г})$	— — — —	166,3 171 174 $168,6 \pm 2,8$	$5,0 \pm 5,0$ — — —	[74] [69] [69] [73]

Скорость испарения окиси лантана La_2O_3 методом Кнудсена изучали Уайт, Уэлш, Эмис и Гольдштейн [74, 75, 77] в интервале температур от 2250 до 2500° К. Их данные приведены в табл. 174.

Таблица 174

СКОРОСТЬ ИСПАРЕНИЯ И ДАВЛЕНИЕ КОМПОНЕНТОВ НАД La_2O_3 [77]

$T, ^\circ\text{K}$	$G \cdot 10^4, \text{ г/}(\text{см}^2 \cdot \text{с})$	$P_{\text{LaO}} \cdot 10^6, \text{ ат}$	$P_{\text{O}} \cdot 10^6, \text{ ат}$	$T, ^\circ\text{K}$	$G \cdot 10^4, \text{ г/}(\text{см}^2 \cdot \text{с})$	$P_{\text{LaO}} \cdot 10^6, \text{ ат}$	$P_{\text{O}} \cdot 10^6, \text{ ат}$
2234	0,535	4,844	0,7768	2372	2,819	23,65	3,793
2307	1,266	10,48	1,680	2372	3,482	29,21	4,685
2321	1,691	14,04	2,251	2397	4,131	34,84	5,587
2353	2,814	23,51	3,770	2412	4,482	37,92	6,081
2372	3,499	29,35	4,707	2441	6,527	55,46	8,895

Ниже приведена скорость испарения La_2O_3 [74]:

$T, ^\circ\text{K}$	2250	2300	2350	2400	2450	2500
$G \cdot 10^4, \text{ г/}(\text{см}^2 \cdot \text{с})$	0,66	1,25	2,35	4,15	7,15	13,1

Значения энтальпии реакции испарения La_2O_3 , энергии диссоциации и энтальпии образования газообразной одноокиси лантана, полученные разными исследователями, приведены в табл. 175.

Таблица 175

ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ИСПАРЕНИЯ La_2O_3

Метод	$\Delta H_0^\circ \text{ реакции } \text{La}_2\text{O}_3 (\text{тв}) = 2\text{LaO} (\text{г}) + \text{O} (\text{г}), \text{ ккал}$	$D_0^\circ \text{ LaO} (\text{г}), \text{ ккал/моль}$	$-\Delta H_0^\circ \text{ LaO} (\text{г}), \text{ ккал/моль}$	Литературный источник
Испарение La_2O_3 , метод Кнудсена	430,3 426,0 424,7	$190,5 \pm 4,6$ $187,0 \pm 4,6$ $186,4 \pm 4,6$	$27,9 \pm 5$ $29,9 \pm 3,0$ 30,7	[74] [75] [77]
Испарение La_2O_3 , метод Кнудсена, масс-спектр. метод	—	—	25,5	[77]
Испарение $\text{La}_2\text{O}_3 + \text{La}_2\text{O}_3 \text{ тв}$, масс-спектр. метод	—	192,5	—	[78]
Перерасчет из данных [77]	—	192,5	—	[73]
То же [78]	—	189,5	—	[73]
» [77]	—	193,5	—	[73]

Экспериментальных данных для скорости испарения окислов церия и празеодима в литературе нет. Энергию диссоциации одноокиси церия рассчитали из результатов масс-спектрометрического исследования обменной газовой реакции $\text{Ce} (\text{г}) + \text{LaO} (\text{г}) = \text{CeO} (\text{г}) + \text{La} (\text{г})$ в нескольких работах. По данным этих работ, D_0° равна, ккал/моль: 190,5 [74], 193,5 [69], 185,2 [83] и 188,6 [85]. Энтальпия образования ΔH_0° одноокиси церия, рассчитанная в работах [69, 85], соответственно составляет, ккал/моль: $-22,3$ и -28 ± 5 .

Обменные газовые реакции с участием одноокиси празеодима изучались в работах [69, 74, 83], в них получены следующие значения энергии диссоциации и энтальпии образования одноокиси празеодима: $D_0^\circ = 175,8$ ккал/моль [74], $D_0^\circ = 182$ ккал/моль, $\Delta H_0^\circ = -33,3$ ккал/моль [69] и $D_0^\circ = 175,8$ ккал/моль, $\Delta H_0^\circ = -38 \pm 9$ ккал/моль [83].

Скорость испарения окисла неодима Nd_2O_3 изучали Уайт, Уэлш, Эмис и Гольдштейн [74, 75, 77] в интервале температур от 2250 до 2500° К. Их данные приведены в табл. 176—177.

Таблица 176

ДАВЛЕНИЕ ПАРА КОМПОНЕНТОВ НАД Nd_2O_3 [75]

$T, ^\circ\text{K}$	$P_{\text{NdO}} \cdot 10^6, \text{ ат}$	$P_{\text{O}} \cdot 10^6, \text{ ат}$
2250	4,63	0,74
2300	9,4	1,50
2400	40,0	6,39

Таблица 177

СКОРОСТЬ ИСПАРЕНИЯ И ДАВЛЕНИЕ КОМПОНЕНТОВ НАД Nd_2O_3 [77]

$T, ^\circ\text{K}$	$G \cdot 10^4, \text{ г/}(\text{см}^2 \cdot \text{с})$	$P_{\text{NdO}}, \text{ ат}$	$P_{\text{O}}, \text{ ат}$	$T, ^\circ\text{K}$	$G \cdot 10^4, \text{ г/}(\text{см}^2 \cdot \text{с})$	$P_{\text{NdO}}, \text{ ат}$	$P_{\text{O}}, \text{ ат}$
2255	0,615	4,951	0,7900	2255	0,567	4,564	0,7282
2281	0,822	6,655	1,062	2434	3,089	25,85	4,214
2306	1,040	8,467	1,351	2383	2,017	16,70	2,665
2408	2,760	22,96	3,665	2363	1,893	15,60	2,490
2332	1,119	9,165	1,463	2383	2,060	17,05	2,721
2357	1,521	12,53	1,999	2332	1,383	11,32	1,807
2383	1,808	14,97	2,388	2281	0,751	6,08	0,9704
2332	1,346	11,02	1,759	2434	3,156	26,41	4,214
2255	0,561	4,519	0,7211	2408	2,680	22,30	3,559
2255	0,703	5,560	0,9031				

Ниже приведена скорость испарения Nd_2O_3 [74]:

$T, ^\circ\text{K}$	2250	2300	2350	2400	2450	2500
$G \cdot 10^4, \text{ г/}(\text{см}^2 \cdot \text{с})$	0,49	0,88	1,47	2,60	4,0	7,0

Значения энтальпии реакции испарения Nd_2O_3 , энергии диссоциации и энтальпии образования однооксида неодима, полученные разными исследователями, приведены в табл. 178.

Таблица 178
ЭНЕРГИЯ ДИССОЦИАЦИИ И ЭНТАЛЬПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ NdO (г)

Метод	$D_0^\circ \text{NdO}$ (г), ккал/моль	$-\Delta H_0^\circ \text{NdO}$ (г), ккал/моль	Литературный источник
Испарение Nd_2O_3 , метод Кнудсена	168,1	—	[74]
	$171,0 \pm 3$	$35,5 \pm 6$	[75]
	$163,4 \pm 4,9$	$30,0 \pm 6$	[77]
Масс-спектр., обменные реакции с участием NdO (г)	163,0	27 ± 5	[83]
	172,6	36,9	[69]
Перерасчет из данных [83]	169	—	[75]

Таблица 179
ЭНТАЛЬПИЯ РЕАКЦИИ ИСПАРЕНИЯ Nd_2O_3
 Nd_2O_3 (тв) = 2NdO (г) + O (г)

Метод	ΔH_0° , ккал	Литературный источник
Испарение Nd_2O_3 , метод Кнудсена	428	[74]
	415	[75]
	429	[77]
Испарение Nd_2O_3 , масс-спектр	$432,6 \pm 6,2$	[77]

Скорость испарения оксида самария Sm_2O_3 изучали авторы работ [69, 74] в интервале температур от 2200 до 2550° К. В работе, опубликованной в 1962 г., приведены следующие значения:

T , °К	2300	2350	2400	2450	2500	2550
$G \cdot 10^4$, г/(см ² ·с)	0,44	0,83	1,47	2,61	4,72	7,78

Более поздние данные приведены в табл. 180.

Таблица 180
СКОРОСТЬ ИСПАРЕНИЯ Sm_2O_3 [69]

T , °К	$G \cdot 10^4$, г/(см ² ·с)	T , °К	$G \cdot 10^4$, г/(см ² ·с)	T , °К	$G \cdot 10^4$, г/(см ² ·с)
2233	0,510	2425	1,960	2477	4,340
2338	0,830	2438	2,140	2490	3,290
2390	1,205	2443	1,820	2499	4,08

Значения энтальпии реакции испарения Sm_2O_3 , энергии диссоциации и энтальпии образования однооксида самария, рассчитанные в разных работах, приведены в табл. 181 и 182.

Таблица 181
ЭНТАЛЬПИЯ РЕАКЦИИ ИСПАРЕНИЯ Sm_2O_3
 Sm_2O_3 (тв) = 2SmO (г) + O (г)

Метод	ΔH_0° , ккал	Литературный источник
Испарение Sm_2O_3 , метод Кнудсена	443,2	[74]
	422,2	[69]
Масс-спектр. метод, обменные реакции с участием SmO (г)		

Таблица 182
ЭНЕРГИЯ ДИССОЦИАЦИИ И ЭНТАЛЬПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ SmO (г)

Метод	$D_0^\circ \text{SmO}$ (г), ккал/моль	$-\Delta H_0^\circ \text{SmO}$ (г), ккал/моль	Литературный источник
Испарение Sm_2O_3 , метод Кнудсена	$133,4 \pm 6,9$	$24,0 \pm 7,0$	[74]
	$136,9 \pm 0,9$	—	[69]
	142,7	—	[74]
Масс-спектр. метод, обменные реакции с участием SmO	142,4	34,5	[69]

Скорость испарения оксида европия Eu_2O_3 изучали Эмис, Уэлш и Уайт [69]. Их данные приведены в табл. 183.

Таблица 183
СКОРОСТЬ ИСПАРЕНИЯ Eu_2O_3 [69]

T , °К	$G \cdot 10^4$, г/(см ² ·с)	T , °К	$G \cdot 10^4$, г/(см ² ·с)	T , °К	$G \cdot 10^4$, г/(см ² ·с)
2164	4,16	2022	0,497	2044	0,605
2111	1,81	1984	0,250	2188	7,45
2070	1,06	2022	0,340	2172	5,79

Энергия диссоциации однооксида европия, рассчитанная в этой работе, $D_0^\circ = 134,7 \pm 1,3$ ккал/моль, а энтальпия образования $\Delta H_0^\circ = -32,7$ ккал/моль.

Энергия диссоциации и энтальпия образования однооксида европия по результатам исследования обменных газовых реакций с участием EuO , рассчитана в работах [69, 74]: $D_0^\circ = 133,3$ ккал/моль [74]; $D_0^\circ = 132,7$ ккал/моль [69].

Испарение окислов европия EuO и Eu_2O_3 методом Кнудсена и масс-спектрометрическим методом изучали Хашке и Эйк [82, 156]. Для реакции испарения $4\text{EuO}(\text{тв}) = \text{Eu}_2\text{O}_3(\text{тв}) + \text{Eu}(\text{г})$ они получили

$$\lg P_{\text{Eu}} = (6,26 \pm 0,13) - \frac{(16\,590 \pm 205)}{T} \text{ от } 1334 \text{ до } 1758^\circ\text{К, ат}$$

$$\text{и } \Delta H_0^\circ = 80,3 \pm 2,0 \text{ ккал, } \Delta S_0^\circ = 33,9 \pm 1,3 \text{ э. е.}$$

Для реакции испарения $3\text{Eu}_2\text{O}_3(\text{тв}) = 4\text{Eu}_2\text{O}_3(\text{тв}) + \text{Eu}(\text{г})$ Хашке и Эйк [82, 156] получили

$$\lg P_{\text{Eu}} = (6,16 \pm 0,18) - \frac{(18\,840 \pm 305)}{T} \text{ от } 1604 \text{ до } 2016^\circ\text{К, ат}$$

$$\text{и } \Delta H_0^\circ = 93,5 \pm 2,5 \text{ ккал, } \Delta S_0^\circ = 59,4 \pm 1,7 \text{ э. е.}$$

Скорость испарения гадолиния Gd_2O_3 методом Кнудсена изучали в работах [69, 74] в интервале температур $2350\text{--}2600^\circ\text{К}$.

В работе, опубликованной в 1962 г. [74], приведены следующие значения:

$T, ^\circ\text{К}$	2350	2400	2450	2500	2550	2600
$G \cdot 10^4, \text{г}/(\text{см}^2 \cdot \text{с})$	0,28	0,47	0,89	0,58	2,92	5,03

Более поздние данные приведены в табл. 184.

Таблица 184
СКОРОСТЬ ИСПАРЕНИЯ Gd_2O_3 [69]

$T, ^\circ\text{К}$	$G \cdot 10^4, \text{г}/(\text{см}^2 \cdot \text{с})$	$T, ^\circ\text{К}$	$G \cdot 10^4, \text{г}/(\text{см}^2 \cdot \text{с})$	$T, ^\circ\text{К}$	$G \cdot 10^4, \text{г}/(\text{см}^2 \cdot \text{с})$
2408	0,575	2477	1,220	2500	1,575
2435	0,657	2483	1,480	2511	2,060
2445	1,185	2498	1,545	2546	2,630

Значения энтальпии реакции испарения Gd_2O_3 , энергии диссоциации и энтальпии образования одноокиси гадолиния, рассчитанные по результатам исследований различными методами, приведены в табл. 185.

Таблица 185
ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ИСПАРЕНИЯ Gd_2O_3

Метод	ΔH_0° реакция $\text{Gd}_2\text{O}_3(\text{тв}) = 2\text{GdO}(\text{г}) + \text{O}(\text{г}), \text{ккал}$	$D_0^\circ \text{GdO}(\text{г}), \text{ккал/моль}$	$-\Delta H_0^\circ \text{GdO}(\text{г}), \text{ккал/моль}$	Литературный источник
Испарение Gd_2O_3 , метод Кнудсена	453,3	$162,2 \pm 6,9$	$18,6 \pm 7,0$	[74]
Масс-спектр. метод, обменные реакции с участием GdO	—	$170,4 \pm 0,7$	—	[69]
		173	17,8	[69]

Данных по скорости испарения окислов тербия в литературе нет. Энергия диссоциации газообразного одноатомного тербия D_0° , рассчитанная по результатам исследований Уайта, Уэлша, Эмиса и Гольдштейна [69, 74] обменных газовых реакций с участием $\text{TbO}(\text{г})$, составляет, ккал/моль: 170,3 [74] и 173,8 [69]. Энтальпия образования одноокиси тербия, по данным работы [74], $\Delta H_0^\circ = -20,0$ ккал/моль.

Скорость испарения окисла диспрозия Dy_2O_3 изучали методом Кнудсена Эмис, Уэлш и Уайт [69] в интервале температур от 2470 до 2637°К . Результаты их исследований приведены в табл. 186.

Таблица 186
СКОРОСТЬ ИСПАРЕНИЯ Dy_2O_3 [69]

$T, ^\circ\text{К}$	$G \cdot 10^4, \text{г}/(\text{см}^2 \cdot \text{с})$	$T, ^\circ\text{К}$	$G \cdot 10^4, \text{г}/(\text{см}^2 \cdot \text{с})$	$T, ^\circ\text{К}$	$G \cdot 10^4, \text{г}/(\text{см}^2 \cdot \text{с})$
2562	1,71	2612	3,46	2633	4,02
2618	3,18	2549	1,62	2432	0,434
2610	2,51	2587	2,26	2637	3,74
2515	1,40	2470	0,676	2440	0,395
2563	1,76	2530	1,20	2586	2,40
2500	1,05				

Значения энтальпии реакции испарения $\text{Dy}_2\text{O}_3(\text{тв}) = 2\text{DyO}(\text{г}) + \text{O}(\text{г})$, $\Delta H_0^\circ = 461,9$ ккал [69], энергии диссоциации и энтальпии образования газообразной одноокиси диспрозия $D_0^\circ = 150,4 \pm 0,6$ ккал/моль, $\Delta H_0^\circ = -20,1$ ккал/моль [69].

Скорость испарения окисла гольмия Ho_2O_3 методом Кнудсена изучали Эмис, Уэлш и Уайт [69] в интервале температур от 2497 до 2690°К . Их данные приведены в табл. 187.

Таблица 187
СКОРОСТЬ ИСПАРЕНИЯ Ho_2O_3 по [69]

$T, ^\circ\text{К}$	$G \cdot 10^4, \text{г}/(\text{см}^2 \cdot \text{с})$	$T, ^\circ\text{К}$	$G \cdot 10^4, \text{г}/(\text{см}^2 \cdot \text{с})$	$T, ^\circ\text{К}$	$G \cdot 10^4, \text{г}/(\text{см}^2 \cdot \text{с})$
2535	0,718	2650	2,93	2676	9,83
2688	10,70	2608	1,61	2632	2,58
2487	0,524	2663	4,78	2497	0,404
2711	18,90	2599	1,59	2690	9,16
2577	1,40				

Значения энтальпии реакции испарения $\text{Ho}_2\text{O}_3(\text{тв}) = 2\text{HoO}(\text{г}) + \text{O}(\text{г})$, энергии диссоциации и энтальпии образования газообразной одноокиси гольмия соответственно составляют: $\Delta H_0^\circ = 458,6$ ккал, $D_0^\circ = 152,7$ ккал/моль и $\Delta H_0^\circ = -23,8$ ккал/моль [69].

Скорость испарения окисла эрбия Er_2O_3 методом Кнудсена измеряли Эмис, Уэлш, Уайт [69] в интервале температур от 2492 до 2687° К. Их данные приведены ниже (табл. 188).

Таблица 188

СКОРОСТЬ ИСПАРЕНИЯ Er_2O_3 [69]

$T, ^\circ\text{K}$	$G \cdot 10^4, \text{г}/(\text{см}^2 \cdot \text{с})$	$T, ^\circ\text{K}$	$G \cdot 10^4, \text{г}/(\text{см}^2 \cdot \text{с})$	$T, ^\circ\text{K}$	$G \cdot 10^4, \text{г}/(\text{см}^2 \cdot \text{с})$
2565	0,652	2502	0,410	2492	0,376
2654	1,611	2585	0,780	2528	0,404
2604	1,42	2640	1,57	2616	1,13
2537	0,650	2650	1,75	2673	2,30
2513	0,380	2608	1,12	2687	2,39
2670	2,42				

Из данных по испарению Er_2O_3 в работе [69] рассчитаны для реакции испарения $\text{Er}_2\text{O}_3 (\text{тв}) = 2\text{ErO} (\text{г}) + \text{O} (\text{г})$, $\Delta H_0^\circ = 476,4$ ккал и для энергии диссоциации и энтальпии образования одноокиси эрбия $D_0^\circ = 151,6 \pm 0,8$ ккал/моль и $\Delta H_0^\circ = -17,1$ ккал/моль.

Скорость испарения окисла тулия Tm_2O_3 методом Кнудсена изучали в работе [69] в интервале температур от 2450 до 2641° К. Эти данные приведены ниже (табл. 189).

Таблица 189

СКОРОСТЬ ИСПАРЕНИЯ Tm_2O_3 [69]

$T, ^\circ\text{K}$	$G \cdot 10^4, \text{г}/(\text{см}^2 \cdot \text{с})$	$T, ^\circ\text{K}$	$G \cdot 10^4, \text{г}/(\text{см}^2 \cdot \text{с})$	$T, ^\circ\text{K}$	$G \cdot 10^4, \text{г}/(\text{см}^2 \cdot \text{с})$
2507	0,593	2624	2,18	2462	0,372
2584	1,405	2641	2,35	2522	0,865
2470	0,520	2567	1,15	2450	0,359
2604	1,78	2540	1,05		

Из данных по испарению Tm_2O_3 в работе [69] рассчитаны для реакции испарения $\text{Tm}_2\text{O}_3 (\text{тв}) = 2\text{TmO} (\text{г}) + \text{O} (\text{г})$, $\Delta H_0^\circ = 466$ ккал и энергия диссоциации и энтальпии образования одноокиси тулия $D_0^\circ = 139,2$ ккал/моль и $\Delta H_0^\circ = -20,8$ ккал/моль.

Скорость испарения окисла иттербия Yb_2O_3 методом Кнудсена изучали Эмис, Уэлш и Уайт [69] в интервале температур от 2371 до 2626° К. Их данные представлены ниже (табл. 190).

Таблица 190

СКОРОСТЬ ИСПАРЕНИЯ Yb_2O_3 [69]

$T, ^\circ\text{K}$	$G \cdot 10^4, \text{г}/(\text{см}^2 \cdot \text{с})$	$T, ^\circ\text{K}$	$G \cdot 10^4, \text{г}/(\text{см}^2 \cdot \text{с})$	$T, ^\circ\text{K}$	$G \cdot 10^4, \text{г}/(\text{см}^2 \cdot \text{с})$
2580	2,04	2521	1,38	2525	1,30
2595	2,62	2438	0,523	2506	1,06
2543	1,70	2383	0,252	2371	0,224
2483	0,850	2626	4,05	2459	0,574

Из данных по испарению Yb_2O_3 в работе [69] рассчитаны для реакции $\text{Yb}_2\text{O}_3 (\text{тв}) = 2\text{YbO} (\text{г}) + \text{O} (\text{г})$, $\Delta H_0^\circ = 505,4$ ккал, а для энергии диссоциации и энтальпии образования одноокиси иттербия $D_0^\circ = 88,4$ ккал/моль и $\Delta H_0^\circ = 7,2$ ккал/моль.

Скорость испарения окисла лютеция Lu_2O_3 методом Кнудсена изучали Уайт, Уэлш, Эмис и Гольдштейн [69, 74] в интервале температур 2550—2700° К. Их данные приведены в табл. 191.

Таблица 191

СКОРОСТЬ ИСПАРЕНИЯ Lu_2O_3

$T, ^\circ\text{K}$	$G \cdot 10^4, \text{г}/(\text{см}^2 \cdot \text{с})$	Литературный источник	$T, ^\circ\text{K}$	$G \cdot 10^4, \text{г}/(\text{см}^2 \cdot \text{с})$	Литературный источник
2550	0,22	[74]	2671	0,924	[69]
2600	0,41	[74]	2676	0,700	[69]
2615	0,470	[69]	2686	0,912	[69]
2637	0,642	[69]	2693	1,69	[69]
2650	0,69	[74]	2700	1,16	[74]
2661	0,835	[69]	2700	1,53	[69]
2667	1,20	[69]			

Из данных по скорости испарения Lu_2O_3 в работах [69, 74] для реакции $\text{Lu}_2\text{O}_3 (\text{тв}) = 2\text{LuO} (\text{г}) + \text{O} (\text{г})$ рассчитаны $\Delta H_0^\circ = 495,3$ ккал и для энергии диссоциации одноокиси лютеция $D_0^\circ = 159,5 \pm 6,9$ ккал/моль [74] и $D_0^\circ = 163,0 \pm 1,4$ ккал/моль [69]. По результатам исследования обменных газовых реакций с участием $\text{LuO} (\text{г})$ в работах [69, 74] для энергии диссоциации $\text{LuO} (\text{г})$ рассчитано D_0° , равное, ккал/моль: 165,6 [69], 167,0 [69]. Для величины энтальпии образования газообразной одноокиси лютеция в обеих работах рассчитано значение $\Delta H_0^\circ = -5,5$ ккал/моль.

Гордиенко, Феночка и Фесенко [68] критически рассмотрели результаты исследований испарения окислов редкоземельных элементов, опубликованные в литературе до 1970 г. Рекомендуемые ими значения основных характеристик испарения приведены в табл. 192.

Таблица 192
ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ИСПАРЕНИЯ ОКИСЛОВ
РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ [68]

Оксид	ΔH_0° реакции $Lp_2O_3(тв) = 2LnO(г) +$ $+ O(г), \text{ ккал}$	$D_0^\circ LnO(г),$ ккал/моль	$-\Delta H_0^\circ LnO(г),$ ккал/моль
Sc ₂ O ₃	471,3	165,3	15,8
Y ₂ O ₃	489,6	171,3	11,5
La ₂ O ₃	430,2	192,5 (196 **)	* 31,3
Ce ₂ O ₃	449,4 *	193,5	* 22,3
Pr ₂ O ₃	429,2 *	182,0	* 33,3
Nd ₂ O ₃	429,9	170,3	* 36,2
Sm ₂ O ₃	422,2 *	142,4	34,5
Eu ₂ O ₃	384,8 *	133,9	32,7 *
Gd ₂ O ₃	454,3 *	173,0	17,8
Tb ₂ O ₃	455,8 *	173,8	20,0
Dy ₂ O ₃	461,9 *	150,4 *	20,1 *
Ho ₂ O ₃	458,6 *	150,7 *	23,8 *
Er ₂ O ₃	476,4 *	151,6 * (146 **)	17,1 *
Tm ₂ O ₃	466,0 *	139,2 *	20,8 *
Yb ₂ O ₃	505,4 *	88,4 * (115 **)	-7,2
Lu ₂ O ₃	495,3 *	167,0 *	5,5

* Единичные результаты. ** Уточненные данные.

В табл. 193 приведены коэффициенты уравнений температурной зависимости скорости испарения полторных окислов р. з. э., рассчитанные Гордиенко, Феночкой и Фесенко [68] из данных работ [69, 70, 74—77, 84].

Таблица 193
КОЭФФИЦИЕНТЫ УРАВНЕНИЙ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ
СКОРОСТИ ИСПАРЕНИЯ ПОЛУТОРНЫХ ОКИСЛОВ Р. З. Э. [68]

$$\lg G \text{ г/(см}^2 \cdot \text{с)} = A - \frac{B}{T}$$

Оксид	A	B	Температур- ный интервал, °К	Оксид	A	B	Температур- ный интервал, °К
Sc ₂ O ₃	9,39	35 000	2500—2700	Gd ₂ O ₃	10,17	35 200	2300—2600
Y ₂ O ₃	8,35	32 500	2400—2700	Dy ₂ O ₃	8,35	30 900	2400—2600
La ₂ O ₃	8,42	28 500	2200—2500	Ho ₂ O ₃	15,0	48 700	2500—2700
Nd ₂ O ₃	6,76	24 800	2200—2500	Er ₂ O ₃	8,74	33 100	2500—2700
Sm ₂ O ₃	9,40	31 800	2200—2600	Tm ₂ O ₃	6,82	27 500	2500—2700
Eu ₂ O ₃	10,68	30 400	2000—2200	Yb ₂ O ₃	7,85	29 600	2400—2600

§ 11. ТЕПЛОЕМКОСТЬ

Низкотемпературную теплоемкость окисла скандия Sc₂O₃ (кубическая структура, С-тип) определили в интервале температур 53—296° К Уэллер и Кинг [86].

Теплоемкость кубического Sc₂O₃ С-типа при высоких температурах определяли Панкратц и Келли [87] в интервале температур 300—1800° К и Цагарейшвили, Яшвили и Гвелесиани [88] в интервале температур 298—1600° К. Во второй работе предложено уравнение температурной зависимости теплоемкости Sc₂O₃: $C_p = 28,14 + 3,32 \cdot 10^{-3}T - 6,40 \cdot 10^{-5}T^2$ от 295 до 1600° К [88], кал/(моль·град).

Рассчитанные по этому уравнению значения теплоемкости приведены в табл. 194.

Таблица 194

ТЕПЛОЕМКОСТЬ Sc₂O₃

T, °К	C _p , кал/(моль·град)		T, °К	C _p , кал/(моль·град)	
	[88]	[90]		[88]	[90]
298,15	—	22,51	1200	31,66	30,68
300	22,01	22,59	1300	32,07	30,99
400	25,45	25,56	1400	32,45	31,28
500	27,23	27,08	1500	32,8	31,6
600	28,35	28,02	1600	33,1	31,8
700	29,15	28,68	1700	—	32,1
800	29,80	29,20	1800	—	32,4
900	30,33	29,63	1900	—	32,7
1000	30,82	30,01	2000	—	32,9
1100	31,25	30,36			

В последнем столбце таблицы приведены значения теплоемкости, рассчитанные Холли, Хюбером и Бенкером [90] из данных работы [87], по уравнению

$$C_p = 28,08 + 2,50 \cdot 10^{-3}T - 5,6 \cdot 10^{-5}T^2 \text{ кал/(моль·град)}.$$

Низкотемпературную теплоемкость окисла иттрия Y₂O₃ (кубическая структура, С-тип) определили Гольдштейн, Нейлсон, Уэлш и Уайт [89] в интервале температур 16—300° К (табл. 195).

Таблица 195

ТЕПЛОЕМКОСТЬ Y_2O_3 , ЧИСТОТА ОКИСЛА 99,9% [89], кал/(моль·град)

$T, ^\circ K$	C_p	$T, ^\circ K$	C_p	$T, ^\circ K$	C_p
15,96	0,345	93,81	8,300	193,37	18,91
18,37	0,367	97,02	8,798	200,19	19,52
20,45	0,401	100,06	9,179	207,07	19,97
21,63	0,453	102,83	9,547	212,86	20,27
23,83	0,527	106,21	9,914	214,27	20,30
26,01	0,583	108,42	10,23	219,22	20,63
30,85	0,801	112,44	10,74	225,62	20,93
33,86	1,098	118,75	11,57	232,05	21,29
36,67	1,417	125,23	12,33	238,41	21,67
40,93	1,855	131,89	13,02	240,33	21,78
44,34	2,145	138,96	13,85	246,77	22,10
47,86	2,512	146,21	14,65	253,61	22,48
52,15	2,931	153,27	15,38	263,59	23,06
56,33	3,536	160,92	16,13	266,48	23,05
65,78	4,753	166,50	16,64	276,56	23,57
70,75	5,391	173,02	17,28	279,94	23,83
76,13	6,011	176,95	17,52	283,31	23,87
80,83	6,653	184,37	18,21	292,36	24,41
81,81	6,782	186,58	18,41	298,26	24,48
91,08	8,014				

Теплоемкость кубического Y_2O_3 С-типа при высоких температурах определяли Панкратц, Кинг и Келли [93]. На основе их данных Холли, Хюбер и Бейкер [90] рекомендуют уравнения $C_p = 29,21 + 17,20 \cdot 10^{-4} T - 4,60 \cdot 10^{-5} T^2$ ($298-1300^\circ K$), $C_p = 31,48$ ($1330-1800^\circ K$). Рассчитанные по первому уравнению значения теплоемкости приведены в табл. 196.

Таблица 196

ТЕПЛОЕМКОСТЬ Y_2O_3 [90], кал/(моль·град)

$T, ^\circ K$	C_p	$T, ^\circ K$	C_p	$T, ^\circ K$	C_p
298,15	24,50	900	30,19	1500	31,48
300	24,58	1000	30,47	1600	31,48
400	27,02	1100	30,72	1700	31,48
500	28,23	1200	30,95	1800	31,48
600	28,96	1300	31,17	1900	31,48
700	29,47	1400	31,48	2000	31,48
800	29,87				

Низкотемпературную теплоемкость окисла лантана La_2O_3 (гексагональная структура, А-тип) определили в интервале температур $16-300^\circ K$ Гольдштейн с соавторами [89], в интервале температур

$53-296^\circ K$ — Кинг с сотрудниками [91] и в интервале температур $5-350^\circ K$ — Джастис и Веструм [92]. Данные этих авторов приведены в табл. 197—200.

Таблица 197

ТЕПЛОЕМКОСТЬ La_2O_3 , ЧИСТОТА ОКИСЛА 99,997% [89]

$T, ^\circ K$	C_p , кал/(моль·град)	$T, ^\circ K$	C_p , кал/(моль·град)	$T, ^\circ K$	C_p , кал/(моль·град)
16,91	0,501	82,12	10,475	183,07	20,680
19,55	0,850	88,71	11,450	188,81	21,236
21,27	1,067	92,13	11,930	201,66	21,967
23,35	1,278	98,71	12,668	215,03	22,675
25,36	1,468	104,46	13,488	221,90	23,123
27,78	1,870	110,89	14,239	228,54	23,330
30,39	2,111	117,22	14,980	235,16	23,633
33,12	2,552	123,45	15,757	241,61	23,910
36,13	3,184	129,89	16,376	254,11	24,529
39,73	3,764	136,43	17,110	260,07	24,687
43,95	4,357	142,67	17,647	272,36	25,006
48,52	5,071	148,65	18,200	279,79	25,277
53,73	6,187	155,04	18,661	287,18	25,395
58,49	6,991	166,03	19,534	294,27	25,668
69,81	8,683	171,57	20,070	300,30	25,649
75,77	9,681	177,35	20,364		

Таблица 198

ТЕПЛОЕМКОСТЬ La_2O_3 , ЧИСТОТА ОКИСЛА 99,997% [91]

$T, ^\circ K$	C_p , кал/(моль·град)	$T, ^\circ K$	C_p , кал/(моль·град)	$T, ^\circ K$	C_p , кал/(моль·град)
53,62	5,992	114,79	14,67	215,84	22,80
58,39	6,726	124,92	15,84	226,23	23,30
62,92	7,474	136,13	17,01	236,12	23,74
67,74	8,234	146,13	17,99	245,72	24,11
72,52	9,004	156,10	18,85	256,29	24,51
77,27	9,695	166,13	19,69	266,07	24,85
83,17	10,55	176,23	20,42	275,99	25,17
88,13	11,26	187,09	21,16	286,69	25,51
95,16	12,20	196,39	21,70	296,34	25,82
105,16	13,50	206,99	22,33		

Таблица 199

ТЕПЛОЕМКОСТЬ La_2O_3 [91], кал/(моль·град)

T, °K	C_p	T, °K	C_p	T, °K	C_p
50	5,44	140	17,40	240	23,86
60	7,00	160	19,14	260	24,62
80	10,09	180	20,63	280	25,28
100	12,90	200	21,92	298,15	25,80
120	15,31	220	22,96		

Таблица 200

ТЕПЛОЕМКОСТЬ La_2O_3 , ЧИСТОТА ОКИСЛА 99,997% [92]

T, °K	C_p , кал/(моль·град)	T, °K	C_p , кал/(моль·град)	T, °K	C_p , кал/(моль·град)
5	0,0057	90	11,557	220	23,09
10	0,080	100	12,903	230	23,57
15	0,284	110	14,163	240	24,01
20	0,672	120	15,34	250	24,42
25	1,265	130	16,44	260	24,79
30	1,995	140	17,45	270	25,14
35	2,796	150	18,40	280	25,46
40	3,630	160	19,26	290	25,77
45	4,477	170	20,05	300	26,05
50	5,324	180	20,77	350	27,20
60	6,990	190	21,43	273,15	25,24
70	8,595	200	22,03	298,15	26,00
80	10,120	210	22,58		

Теплоемкость гексагональной La_2O_3 А-типа при высоких температурах определили Бломке и Циглер [94] в интервале температур 303—1172° К, Кинг с соавторами [91] в интервале температур 300—1800° К и Яшвили и др. [95] в интервале температур 298—1625° К. Они предложили уравнения температурной зависимости теплоемкости La_2O_3 :

от 303,2 до 1171,9° К [94]

$$C_p = 28,86 + 3,076 \cdot 10^{-3} T - 3,275 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ кал/(моль·град);}$$

от 298 до 1800° К [91]

$$C_p = 28,84 + 3,26 \cdot 10^{-3} T - 3,58 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ кал/(моль·град);}$$

от 298 до 1625,9° К [95]

$$C_p = 28,63 + 3,442 \cdot 10^{-3} T - 3,253 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ кал/(моль·град).}$$

Рассчитанные по этим уравнениям значения теплоемкости приведены в табл. 201.

Таблица 201

ТЕПЛОЕМКОСТЬ La_2O_3

T, °K	C_p , кал/(моль·град)				T, °K	C_p , кал/(моль·град)			
	[91]	[94]	[95]	[90]		[91]	[94]	[95]	[90]
298,15	25,78	—	26,00	25,87	1100	32,13	31,97	32,14	32,13
300	25,84	—	26,05	25,92	1200	32,50	32,32	32,53	32,51
400	27,91	28,04	27,97	27,93	1300	32,87	—	32,91	32,87
500	29,04	29,09	29,05	29,05	1400	33,23	—	33,29	33,23
600	29,81	29,79	29,79	29,80	1500	33,57	—	33,65	33,58
700	30,39	30,34	30,28	30,39	1600	33,92	—	34,02	33,93
800	30,89	30,81	30,88	30,89	1700	34,25	—	—	34,27
900	31,34	31,22	31,33	31,33	1800	34,60	—	—	34,62
1000	31,74	31,61	31,75	31,74					

В последнем столбце таблицы приведены значения теплоемкости, рассчитанные Холли с соавторами [90] из данных работы [93].

Низкотемпературную теплоемкость двуокиси церия CeO_2 определили в интервале температур 5—300° К Веструм и Били [96] (табл. 202).

Таблица 202

ТЕПЛОЕМКОСТЬ CeO_2 [96]

T, °K	C_p , кал/(моль·град)	T, °K	C_p , кал/(моль·град)	T, °K	C_p , кал/(моль·град)
10	0,022	90	5,228	210	12,29
15	0,050	100	6,004	220	12,65
20	0,141	110	6,750	230	12,99
25	0,303	120	7,475	240	13,30
30	0,541	130	8,162	250	13,58
35	0,842	140	8,812	260	13,86
40	1,186	150	9,426	270	14,46
45	1,559	160	9,999	280	14,35
50	1,951	170	10,53	290	14,57
60	2,765	180	11,02	300	14,77
70	3,593	190	11,47	273,15	14,10
80	4,419	200	11,90	298,15	14,73

Теплоемкость CeO_2 при высоких температурах определили Кузнецов и Резухина [97] в интервале температур 600—1200° К, Кинг и Христиансен [99] в интервале температур 400—1800° К, Мезаки с соавторами [98] в интервале температур 300—1200° К и Яшвили и др. [100] в интервале температур 298—1623° К. Они предложили уравнения температурной зависимости теплоемкости CeO_2 : от 298 до 1171° К [97]

$$C_p = 14,58 + 4,89 \cdot 10^{-3} T \text{ кал/((моль} \cdot \text{град))};$$

от 298 до 1623° К [100]

$$C_p = 16,67 + 2,74 \cdot 10^{-3} T - 2,45 \cdot 10^{-5} T^2 \text{ кал/((моль} \cdot \text{град))}.$$

Рассчитанные по этим уравнениям значения теплоемкости CeO_2 приведены в табл. 203.

Таблица 203

ТЕПЛОЕМКОСТЬ CeO_2

T, °К	C _p , кал/((моль·град))			T, °К	C _p , кал/((моль·град))		
	[97]	[98]	[90]		[97]	[98]	[90]
298,15	16,04	14,73	14,73	1200	20,45	19,78	19,23
300	16,04	14,77	14,77	1300	—	20,09	19,46
400	16,54	16,24	16,20	1400	—	20,67	19,68
500	17,03	17,06	16,97	1500	—	20,95	19,90
600	17,51	17,63	17,48	1600	—	—	20,12
700	18,00	18,09	17,87	1700	—	—	20,34
800	18,45	18,48	18,19	1800	—	—	20,55
900	18,98	18,83	18,48	1900	—	—	20,76
1000	19,47	19,26	18,74	2000	—	—	20,97
1100	19,96	19,48	18,99				

В последнем столбце табл. 203 приведены значения теплоемкости, рассчитанные Холли, Хюбером и Бэйкером [90].

Низкотемпературную теплоемкость окисла церия Ce_2O_3 (гексагональная структура, А-тип) определяли в интервале температур 51—300° К Уэллер и Кинг [86] и в интервале температур 5—350° К Джастис и Веструм [101]. В работе [86] исследуемый образец имел состав $\text{Ce}_2\text{O}_{3,33}$ и состоял из смеси Ce_2O_3 и CeO_2 , в работе [101] образец состава $\text{Ce}_2\text{O}_{3,02}$, на 96,6% состоял из Ce_2O_3 и содержал, кроме того, 3,1% CeO_2 и 0,2% С. В табл. 204 приведены данные, полученные Джастисом и Веструмом [101] для стехиометрического Ce_2O_3 .

Таблица 204

ТЕПЛОЕМКОСТЬ Ce_2O_3 [101], кал/((моль·град))

T, °К	C _p	T, °К	C _p	T, °К	C _p
5	0,276	50	5,145	250	26,33
10	0,542	100	13,458	300	28,14
25	1,208	150	19,53	350	29,36
35	2,607	200	23,60	298,15	28,09

Теплоемкость Ce_2O_3 при высоких температурах методом смешения в массивном калориметре определили Кузнецов и Резухина [102] в интервале температур 578—1116° К и Панкратц и Келли [103] в интервале температур 400—1500° К. Их данные описываются уравнениями:

от 578 до 1116° К [102]

$$C_p = 23,31 + 1,265 \cdot 10^{-2} T \text{ кал/((моль} \cdot \text{град))};$$

от 298 до 1050° К [103]

$$C_p = 33,26 + 2,68 \cdot 10^{-3} T - 5,88 \cdot 10^{-5} T^2 \text{ кал/((моль} \cdot \text{град))};$$

от 1050 до 1800° К [103]

$$C_p = 30,30 + 7,72 \cdot 10^{-3} T - 2,22 \cdot 10^{-5} T^2 \text{ кал/((моль} \cdot \text{град))}.$$

В табл. 205 приведены значения теплоемкости CeO_2 , рассчитанные по этим уравнениям и полученные в работе [90] из данных Панкратца и Келли [103].

Таблица 205

ТЕПЛОЕМКОСТЬ Ce_2O_3

T, °К	C _p , кал/((моль·град))			T, °К	C _p , кал/((моль·град))		
	[102]	[103]	[90]		[102]	[103]	[90]
298,15		28,48	27,43	900	34,70	34,85	35,69
300		28,53	27,48	1000	35,96	35,35	36,24
400	27,10	30,65	31,06	1100	37,23	38,61	36,80
500	28,37	32,25	32,71	1200	38,49	39,56	37,36
600	29,64	33,24	33,74	1300	—	40,21	37,96
700	30,90	33,89	34,49	1400	—	41,09	38,58
800	32,17	34,48	35,12				

Для окислов празеодима данных о низкотемпературных теплоемкостях нет. Теплоемкость при высоких температурах окислов празеодима Pr_2O_3 (гексагональная структура, А-тип) определили

в интервале температур 298—1220° К Кузнецов и Резухина [104] и в интервале температур 298—1600° К Панкратц [105]. Они предложили уравнения температурной зависимости теплоемкости Pr_2O_3 : от 298 до 1220° К [104]

$$C_p = 23,76 + 1,25 \cdot 10^{-3} T \text{ кал/(моль} \cdot \text{град)};$$

от 298 до 1600° К [105]

$$C_p = 29,08 + 6,12 \cdot 10^{-3} T - 2,40 \cdot 10^{-5} T^2 \text{ кал/(моль} \cdot \text{град)}.$$

В табл. 206 приведены значения теплоемкости Pr_2O_3 , полученные по этим уравнениям, а также рассчитанные Холли, Хьюбером и Бейкером [90] на основании данных работы [105].

ТЕПЛОЕМКОСТЬ Pr_2O_3

Таблица 206

T, °К	C _p , кал/(моль·град)			T, °К	C _p , кал/(моль·град)		
	[104]	[105]	[90]		[104]	[105]	[90]
298,15	27,50	28,20	28,06	1100	37,51	35,61	35,61
300	27,51	28,25	28,11	1200	38,76	36,25	36,24
400	28,76	30,03	30,00	1300	—	36,90	36,86
500	30,01	31,18	31,19	1400	—	37,53	37,48
600	31,26	32,09	32,11	1500	—	38,15	38,09
700	32,51	32,87	32,91	1600	—	38,79	38,70
800	33,76	33,60	33,63	1800	—	—	39,3
900	35,01	34,29	34,31	2000	—	—	39,9
1000	36,26	34,96	34,97				

Бломке и Циглер [94] определили теплоемкость окисла празеодима Pr_2O_3 (Pr_6O_{11}) в интервале температур 303—1173° К, а Панкратц [105] в интервале температур 298—1050° К. Для температурной зависимости теплоемкости выведены уравнения: от 303 до 1173° К [94]

$$C_p = 15,88 + 4,363 \cdot 10^{-3} T - 1,55 \cdot 10^{-5} T^2 \text{ кал/(моль} \cdot \text{град)};$$

от 298 до 760° К [105]

$$C_p = 15,31 + 7,46 \cdot 10^{-3} T - 2,08 \cdot 10^{-5} T^2 \text{ кал/(моль} \cdot \text{град)};$$

от 760 до 1050° К [105]

$$C_p = 12,18 + 11,48 \cdot 10^{-3} T \text{ кал/(моль} \cdot \text{град)}.$$

Холли, Хьюбер и Бэйкер [90] предлагают уравнения: от 298 до 760° К

$$C_p = 13,78 + 9,54 \cdot 10^{-3} T - 1,02 \cdot 10^{-5} T^2 \text{ кал/(моль} \cdot \text{град)};$$

от 760 до 1050° К

$$C_p = 11,46 + 12,28 \cdot 10^{-3} T \text{ кал/(моль} \cdot \text{град)}.$$

Значения теплоемкости, рассчитанные по этим уравнениям, приведены в табл. 207.

Таблица 207

ТЕПЛОЕМКОСТЬ Pr_2O_3

T, °К	C _p , кал/(моль·град)			T, °К	C _p , кал/(моль·град)		
	[94]	[105]	[90]		[94]	[105]	[90]
298,15	15,44	17,01	15,47	800	19,13	22,00	20,79
300	15,47	17,04	15,50	900	19,78	23,23	21,28
400	16,66	18,49	16,95	1000	20,09	24,46	22,51
500	17,44	19,67	18,14	1100	20,55	25,68	23,73
600	18,07	20,76	19,21	1200	21,01	26,90	24,96
700	18,62	21,78	20,24				

Низкотемпературную теплоемкость окисла Nd_2O_3 (гексагональная структура, А-тип) определили Гольдштейн и др. [89] в интервале температур 16—300° К и Джастис и Веструм [92] в интервале температур 5—350° К. Их данные приведены в табл. 208 и 209.

Таблица 208

ТЕПЛОЕМКОСТЬ Nd_2O_3 ,
ЧИСТОТА ОКИСЛА 99,9%, [89] кал/(моль·град)

T, °К	C _p	T, °К	C _p	T, °К	C _p
18,26	2,209	55,47	7,541	167,68	20,440
20,28	2,922	56,72	7,750	173,97	20,935
22,34	2,673	60,47	8,221	180,27	21,354
24,27	2,889	60,97	8,351	186,97	21,866
26,05	3,106	65,67	9,004	193,54	22,316
27,78	3,308	72,70	10,083	200,02	22,590
29,43	3,542	78,53	10,801	206,45	23,007
31,37	3,755	84,78	11,711	212,45	23,302
33,43	4,064	90,87	12,625	229,88	23,742
35,71	4,384	96,86	13,202	229,88	24,195
36,94	4,689	103,38	14,126	236,50	24,467
37,70	4,785	109,57	14,882	243,29	24,728
39,43	5,105	115,67	15,610	250,12	24,834
40,25	5,239	121,88	16,394	263,43	25,401
42,46	5,586	128,14	16,998	277,60	25,910
42,86	5,644	134,41	17,589	284,76	26,205
45,58	5,929	141,00	18,218	291,49	26,990
48,91	6,421	147,30	18,819	298,13	26,401
52,63	7,036	161,32	20,017		

Таблица 209

ТЕПЛОЕМКОСТЬ Nd_2O_3 , ЧИСТОТА ОКИСЛА 99,9% [92]

$T, ^\circ\text{K}$	C_p , кал/(моль·град)	$T, ^\circ\text{K}$	C_p , кал/(моль·град)	$T, ^\circ\text{K}$	C_p , кал/(моль·град)
5	0,409	90	12,383	220	23,75
10	1,642	100	13,682	230	24,22
15	2,014	110	14,908	240	24,65
20	2,344	120	16,06	250	25,05
25	2,846	130	17,13	260	25,43
30	3,520	140	18,13	270	25,78
35	4,266	150	19,07	280	26,09
40	5,044	160	19,93	290	26,39
45	5,828	170	20,72	300	26,66
50	6,605	180	21,45	350	27,90
60	8,126	190	22,11	273,15	25,88
70	9,597	200	22,71	298,15	26,61
80	11,081	210	23,25		

Теплоемкость Nd_2O_3 при высоких температурах определили Бломке и Циглер [94] в интервале температур 300—1173° К и Панкратц, Кинг и Келли [93] в интервале температур 298—1795° К. Их данные описываются уравнениями:

от 300 до 1173° К [94]

$$C_p = 28,99 + 5,76 \cdot 10^{-3}T - 4,15 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ кал/(моль·град);}$$

от 298 до 1395° К [93]

$$C_p = 27,67 + 7,12 \cdot 10^{-3}T - 2,84 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ кал/(моль·град);}$$

от 1395 до 1795° К [93]

$$C_p = 37,20 \text{ кал/(моль·град).}$$

Холли с сотрудниками [90] рекомендует уравнения:
от 298 до 1395° К

$$C_p = 27,70 + 7,08 \cdot 10^{-3}T - 2,9 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ кал/(моль·град);}$$

от 1395 до 1800° К

$$C_p = 37,20 \text{ кал/(моль·град).}$$

Рассчитанные по этим уравнениям значения теплоемкости приведены в табл. 210.

Таблица 210

ТЕПЛОЕМКОСТЬ Nd_2O_3

$T, ^\circ\text{K}$	C_p , кал/(моль·град)			$T, ^\circ\text{K}$	C_p , кал/(моль·град)		
	[94]	[93]	[90]		[94]	[93]	[90]
298,15	26,06	26,60	26,60	900	33,56	33,73	33,72
300	26,11	26,65	26,65	1000	34,33	34,51	34,50
400	28,70	28,74	28,72	1100	34,95	35,27	35,26
500	30,21	30,09	30,09	1200	35,62	36,01	36,01
600	31,30	31,16	31,15	1300	—	36,75	36,75
700	32,17	32,08	32,07	1400—1800	—	37,20	37,20
800	32,95	32,93	32,92				

Низкотемпературную теплоемкость окисла самария Sm_2O_3 (моноклинная структура, В-тип) в интервале температур 10—350° К, измеряли Джастис и Веструм [106]. Их данные приведены в табл. 211.

Таблица 211

ТЕПЛОЕМКОСТЬ Sm_2O_3 , ЧИСТОТА ОКИСЛА 99,9% [106]

$T, ^\circ\text{K}$	C_p , кал/(моль·град)	$T, ^\circ\text{K}$	C_p , кал/(моль·град)	$T, ^\circ\text{K}$	C_p , кал/(моль·град)
10	0,306	100	13,831	220	24,06
15	0,603	110	15,04	230	24,58
20	1,151	120	16,18	240	25,07
25	1,928	130	17,26	250	25,53
30	2,829	140	18,26	260	25,96
35	3,776	150	19,21	270	26,36
40	4,720	160	20,08	280	26,73
45	5,636	170	20,89	290	27,09
50	6,518	180	21,62	300	27,43
60	8,180	190	22,30	350	28,84
70	9,727	200	22,92	273,15	26,48
80	11,178	210	23,51	298,15	27,37
90	12,545				

Теплоемкость моноклинной В-типа Sm_2O_3 при высоких температурах определил Панкратц с соавторами [93] в интервале температур 298—2000° К:

от 298 до 1195° К

$$C_p = 30,75 + 4,64 \cdot 10^{-3}T - 4,30 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ кал/(моль·град);}$$

от 1195 до 2000° К

$$C_p = 36,9 \text{ кал/(моль·град).}$$

В работе [90] рекомендуются уравнения:

от 298 до 1195° К

$$C_p = 30,69 + 4,92 \cdot 10^{-3} T - 4,50 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ кал/((моль} \cdot \text{град))};$$

от 1195 до 2000° К

$$C_p = 36,9 \text{ кал/((моль} \cdot \text{град))}.$$

Рассчитанные по этим уравнениям значения теплоемкости приведены в табл. 212.

Таблица 212

ТЕПЛОЕМКОСТЬ Sm_2O_3
(МОНОКЛИННАЯ СТРУКТУРА, В-ТИП И С-ТИП)

T, °К	C _p , кал/((моль·град))			T, °К	C _p , кал/((моль·град))		
	[93], В-тип	[90], В-тип	[90], С-тип		[93], В-тип	[90], В-тип	[90], С-тип
298,15	27,57	27,37	26,86	800	33,79	33,92	34,17
300	27,63	27,43	26,95	900	34,47	34,55	34,67
400	29,92	29,84	30,17	1000	35,07	35,15	35,10
500	31,35	31,35	31,81	1100	35,64	35,72	35,50
600	32,34	32,39	32,85	1200	36,90	36,90	35,88
700	33,11	33,21	33,59	1300÷2000	36,90	36,90	—

Теплоемкость кубической Sm_2O_3 С-типа при высоких температурах определил Панкратц с соавторами [93] в интервале температур 298—1150° К.

$$C_p = 30,64 + 5,08 \cdot 10^{-3} T - 3,96 \cdot 10^5 T^{-1} \text{ кал/((моль} \cdot \text{град))}.$$

В работе [90] рекомендуется уравнение для температур в интервале 298—1200° К

$$C_p = 32,75 + 2,96 \cdot 10^{-2} T - 6,02 \cdot 10^5 T^{-1} \text{ кал/((моль} \cdot \text{град))}.$$

Данных по низкотемпературной теплоемкости окисла европия Eu_2O_3 нет. Теплоемкости одноокиси EuO в интервале температур 6—30° К измерили Тини и Морози [107].

Теплоемкость моноклинной Eu_2O_3 В-типа определил в интервале температур 298—1800° К Панкратц с соавторами [93] и в интервале температур 1381—1589° К Цагарейшвили и Гвелесиани [108, 109]. Теплоемкость кубической Eu_2O_3 С-типа определена в интервале температур 298—1371° К — в работах [21, 22]. Для температурной зависимости теплоемкости предложены уравнения:

от 298 до 1371° К [108, 109]

Eu_2O_3 (кубич.),

$$C_p = 32,70 + 3,52 \cdot 10^{-3} T - 3,92 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ кал/((моль} \cdot \text{град))};$$

от 1381 до 1589° К [21, 22]

$$\text{Eu}_2\text{O}_3 \text{ (монокл.)}, C_p = 29,08 + 6,62 \cdot 10^{-3} T \text{ кал/((моль} \cdot \text{град))};$$

от 298 до 1350° К [93]

Eu_2O_3 (кубич.),

$$C_p = 31,90 + 4,38 \cdot 10^{-3} T - 3,04 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ кал/((моль} \cdot \text{град))};$$

от 298 до 895° К [93]

Eu_2O_3 (монокл.),

$$C_p = 29,60 + 6,48 \cdot 10^{-3} T - 2,08 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ кал/((моль} \cdot \text{град))};$$

от 895 до 1800° К [93]

Eu_2O_3 (монокл.),

$$C_p = 31,06 + 4,16 \cdot 10^{-3} T \text{ кал/((моль} \cdot \text{град))}.$$

Холли с соавторами [90] рекомендует уравнения:
от 298 до 895° К

Eu_2O_3 (монокл.),

$$C_p = 31,98 + 3,76 \cdot 10^{-3} T - 4,13 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ кал/((моль} \cdot \text{град))};$$

от 895 до 1800° К

Eu_2O_3 (монокл.),

$$C_p = 31,60 + 3,76 \cdot 10^{-3} T \text{ кал/((моль} \cdot \text{град))};$$

от 298 до 1400° К

Eu_2O_3 (кубич.),

$$C_p = 32,72 + 3,44 \cdot 10^{-3} T - 3,72 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ кал/((моль} \cdot \text{град))}.$$

Рассчитанные по этим уравнениям теплоемкости приведены в табл. 213.

Таблица 213

ТЕПЛОЕМКОСТЬ Eu_2O_3

T, °К	C _p , кал/((моль·град))					
	моноклинная структура, В-тип			кубическая структура, С-тип		
	[93]	[108, 109]	[90]	[93]	[108, 109]	[90]
1	2	3	4	5	6	7
298,15	—	—	28,46	29,79	29,39	29,57
300	29,24	—	28,52	29,85	29,45	29,63
400	30,90	—	30,91	31,77	31,70	31,78

Продолжение табл. 213

1	2	3	4	5	6	7
500	32,01	—	32,21	32,88	32,94	32,96
600	32,91	—	33,09	33,68	33,76	33,75
700	33,72	—	33,77	34,35	34,41	34,37
800	34,47	—	34,35	34,93	34,94	34,89
900	35,89	—	34,99	35,47	35,43	35,36
1000	36,31	—	35,37	35,98	35,87	35,79
1100	36,72	—	35,74	36,47	36,29	36,20
1200	37,14	—	36,12	36,95	36,69	36,59
1300	37,56	—	36,50	37,41	37,08	36,97
1400	37,97	38,35	36,87	37,89	37,46	37,34
1500	38,39	39,02	37,25			
1600	38,81	39,69	37,63			
1700	39,22	—	38,00			
1800	39,64	—	38,38			

Низкотемпературную теплоемкость окиси гадолиния Gd_2O_3 (кубическая структура, С-тип) измерили Джастис и Веструм [106] в интервале температур 10—350° К. Их данные приведены в табл. 214.

Таблица 214
ТЕПЛОЕМКОСТЬ Gd_2O_3 (КУБИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА, С-ТИП)

$T, ^\circ K$	C_p , кал/(моль·град)	$T, ^\circ K$	C_p , кал/(моль·град)	$T, ^\circ K$	C_p , кал/(моль·град)
10	0,991	100	11,300	220	21,93
15	0,730	110	12,521	230	22,47
20	0,848	120	13,691	240	22,96
25	1,237	130	14,85	250	23,43
30	1,801	140	15,85	260	23,86
35	2,462	150	16,83	270	24,26
40	3,169	160	17,75	280	24,62
45	3,893	170	18,59	290	24,96
50	4,615	180	19,31	300	25,28
60	6,033	190	20,09	350	26,57
70	7,405	200	20,75	273,15	24,38
80	8,738	210	21,36	298,15	25,22
90	10,037				

Теплоемкость моноклинной Gd_2O_3 В-типа при высоких температурах методом смешения в массивном калориметре определена в интервале температур 298—1800° К [93] и 298—1613° К [110].

Теплоемкость кубической Gd_2O_3 С-типа определена в интервале температур 298—1550° К [93] и 298—1472° К [110]. Эти данные описываются уравнениями:

от 298 до 1472° К [110]

Gd_2O_3 (кубич.),

$$C_p = 25,58 + 6,02 \cdot 10^{-3} T - 1,91 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ кал/(моль·град);}$$

от 298 до 1550° К [93]

Gd_2O_3 (кубич.),

$$C_p = 28,72 + 2,84 \cdot 10^{-3} T - 3,88 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ кал/(моль·град);}$$

от 298 до 1613° К [110]

Gd_2O_3 (монокл.),

$$C_p = 26,29 + 5,26 \cdot 10^{-3} T - 3,13 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ кал/(моль·град);}$$

от 298 до 1800° К [93]

Gd_2O_3 (монокл.),

$$C_p = 27,28 + 3,54 \cdot 10^{-3} T - 2,54 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ кал/(моль·град).}$$

Холли, Хюбер и Бэйкер [90] предлагают уравнение: от 298 до 2000° К

Gd_2O_3 (монокл.),

$$C_p = 27,35 + 3,46 \cdot 10^{-3} T - 2,55 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ кал/(моль·град).}$$

Значения, рассчитанные из этих уравнений, приведены в табл. 215.

Таблица 215
ТЕПЛОЕМКОСТЬ Gd_2O_3

$T, ^\circ K$	C_p , кал/(моль·град)				
	моноклинная структура, В-тип			кубическая структура, С-тип	
	[93]	[110]	[90]	[93]	[110]
1	2	3	4	5	6
298,15	25,47	24,35	25,51	25,22	25,22
300	25,52	24,40	25,56	25,28	25,28
400	27,11	26,44	27,14	27,47	27,81
500	28,05	27,67	28,06	28,56	27,86
600	28,70	28,58	28,72	29,30	27,70
700	29,24	29,33	29,25	29,87	29,45
800	29,71	30,01	29,72	30,35	30,14
900	30,15	30,64	30,15	30,77	30,81
1000	30,57	31,24	30,56	31,16	31,47
1100	30,97	31,82	30,95	31,53	32,10

Продолжение табл. 215

1	2	3	4	5	6
1200	31,36	32,45	31,33	31,89	32,75
1300	31,73	32,85	31,70	32,23	33,35
1400	32,11	33,54	32,07	32,57	33,99
1500	32,48	34,04	32,43	32,90	—
1600	32,85	34,59	32,79	—	—
1700	33,29	—	33,15	—	—
1800	33,64	—	33,50	—	—
1900	—	—	33,86	—	—
2000	—	—	34,21	—	—

Данных по низкотемпературной теплоемкости окислов тербия нет. Теплоемкость при высоких температурах окислов тербия методом смешения определил Панкратц [105] для Tb_2O_3 (кубическая структура, С-тип) в интервале температур 298—1600° К, для $TbO_{1,719}$ в интервале температур 298—880° К и $TbO_{1,812}$ в интервале температур 298—850° К:

от 298 до 1800° К

Tb_2O_3 (кубич.),

$$C_p = 28,88 + 5,30 \cdot 10^{-3}T - 2,46 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ кал/(моль} \cdot \text{град)};$$

от 298 до 1000° К

$TbO_{1,719}$, $C_p = 14,41 +$

$$+ 4,48 \cdot 10^{-3}T - 1,46 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ кал/(моль} \cdot \text{град)};$$

от 298 до 900° К

$TbO_{1,812}$, $C_p = 15,71 +$

$$+ 3,52 \cdot 10^{-3}T - 2,54 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ кал/(моль} \cdot \text{град)}.$$

Значения теплоемкости, рассчитанные по этим уравнениям, приведены в табл. 216.

ТЕПЛОЕМКОСТЬ ОКИСЛОВ ТЕРБИЯ

Таблица 216

T, °К	C _p , кал/(моль·град)			T, °К	C _p , кал/(моль·град)		
	Tb ₂ O ₃	TbO _{1,719}	TbO _{1,812}		Tb ₂ O ₃	TbO _{1,719}	TbO _{1,812}
1	2	3	4	1	2	3	4
298,15	28,35	14,38	13,93	500	30,51	15,96	16,47
300	28,38	14,40	13,97	600	31,26	16,61	17,10
400	29,62	15,25	15,57	700	31,94	17,24	17,60

Продолжение табл. 216

1	2	3	4	1	2	3	4
800	32,59	17,85	18,02	1400	36,21	—	—
900	33,21	18,45	18,41	1500	36,80	—	—
1000	33,82	19,05	18,77	1600	37,39	—	—
1100	34,43	—	—	1700	37,98	—	—
1200	35,02	—	—	1800	38,56	—	—
1300	35,62	—	—				

Низкотемпературную теплоемкость окисла диспрозия Dy_2O_3 (кубическая структура, С-тип) определили Веструм и Джастис [111] в интервале температур 10—350° К. Их данные приведены в табл. 217.

Таблица 217

ТЕПЛОЕМКОСТЬ Dy_2O_3 , ЧИСТОТА ОКИСЛА 99,9%

T, °К	C _p , кал/(моль·град)	T, °К	C _p , кал/(моль·град)	T, °К	C _p , кал/(моль·град)
10	0,345	100	13,055	220	24,57
15	0,754	110	14,348	230	25,12
20	1,416	120	15,60	240	25,63
25	2,234	130	16,81	250	26,09
30	3,103	140	17,96	260	26,51
35	3,959	150	19,04	270	26,89
40	4,774	160	20,03	280	27,24
45	5,544	170	20,98	290	27,56
50	6,278	180	21,82	300	27,84
60	7,677	190	22,60	350	28,94
70	9,038	200	23,31	273,15	27,00
80	10,390	210	23,96	298,15	27,79
90	11,733				

Теплоемкость при высоких температурах кубического Dy_2O_3 С-типа определили Панкратц и Келли [103] в интервале температур 298—1800° К:

от 298 до 1590° К

$$C_p = 29,35 + 3,16 \cdot 10^{-3}T - 2,02 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ кал/(моль} \cdot \text{град)};$$

от 1590 до 1800° К

$$C_p = 34,50 \text{ кал/(моль} \cdot \text{град)}.$$

Холли с соавторами [90] рекомендует уравнения:
от 298 до 1590° К

$$C_p = 30,96 + 1,50 \cdot 10^{-6} T^2 - 2,79 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ кал/((моль} \cdot \text{град))};$$

от 1590 до 1800° К

$$C_p = 34,41 \text{ кал/((моль} \cdot \text{град))}.$$

Рассчитанные из этих уравнений значения теплоемкости приведены в табл. 218.

Таблица 218

ТЕПЛОЕМКОСТЬ Dy_2O_3 (КУБИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА), С-ТИП

T, °К	C _p , кал/((моль·град))		T, °К	C _p , кал/((моль·град))	
	[103]	[90]		[103]	[90]
298	28,01	27,79	1100	32,66	32,55
300	28,06	27,84	1200	33,00	32,93
400	29,35	29,46	1300	33,34	33,33
500	30,12	30,22	1400	33,67	33,76
600	30,69	30,73	1500	34,00	34,21
700	31,15	31,13	1600	34,50	34,40
800	31,56	31,49	1700	34,50	34,40
900	31,94	31,83	1800	34,50	34,40
1000	32,31	32,18			

Теплота перехода при 1590° К составляет $\Delta H_{1590} = 220$ кал/моль [103] и $\Delta H_{1590} = 214$ кал/моль [90].

Низкотемпературную теплоемкость окисла гольмия Ho_2O_3 (кубическая структура, С-тип) измеряли Веструм и Джастис [24] в интервале температур 10—350° К. Их данные приведены в табл. 219.

Таблица 219

ТЕПЛОЕМКОСТЬ Ho_2O_3
(КУБИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА, С-ТИП, ЧИСТОТА ОКИСЛА 99,9%)

T, °К	C _p , кал/((моль·град))	T, °К	C _p , кал/((моль·град))	T, °К	C _p , кал/((моль·град))
1	2	1	2	1	2
10	1,575	40	3,484	90	11,272
15	1,334	45	4,210	100	12,857
20	1,379	50	4,958	110	14,393
25	1,678	60	6,495	120	15,86
30	2,179	70	8,069	130	17,22
35	2,797	80	9,667	140	18,48

Продолжение табл. 219

1	2	1	2	1	2
150	19,63	220	24,87	280	27,05
160	20,67	230	25,33	290	27,29
170	21,59	240	25,74	300	27,52
180	22,41	250	26,12	350	28,40
190	23,14	260	26,46	273,15	26,86
200	23,78	270	26,77	298,15	27,48
210	24,36				

Теплоемкость при высоких температурах кубической Ho_2O_3 С-типа определили Панкратц и Кинг [112] в интервале температур 298—1800° К и Цагарейшвили и Гвелесиани [113] в интервале температур 298—1600° К:

от 298 до 1800° К [112]

$$C_p = 28,93 + 2,60 \cdot 10^{-3} T - 2,40 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ кал/((моль} \cdot \text{град))};$$

от 298 до 1600° К [113]

$$C_p = 30,08 + 1,66 \cdot 10^{-3} T - 2,75 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ кал/((моль} \cdot \text{град))}.$$

Холли с соавторами [90] рекомендует уравнение
от 298 до 1800° К

$$C_p = 27,95 + 3,32 \cdot 10^{-3} T - 1,00 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ кал/((моль} \cdot \text{град))}.$$

Рассчитанные из этих уравнений значения теплоемкости приведены в табл. 220.

Таблица 220

ТЕПЛОЕМКОСТЬ Ho_2O_3 (КУБИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА, С-ТИП)

T, °К	C _p , кал/((моль·град))			T, °К	C _p , кал/((моль·град))		
	[112]	[113]	[90]		[112]	[113]	[90]
298,15	—	—	27,48	1100	31,59	31,68	31,52
300	26,72	27,20	27,52	1200	31,89	31,89	31,87
400	28,46	29,03	28,65	1300	32,17	32,08	32,21
500	29,27	29,81	29,21	1400	32,45	32,27	32,55
600	29,82	30,30	29,66	1500	32,73	32,45	32,89
700	30,26	30,68	30,07	1600	33,01	32,63	33,23
800	30,53	30,98	30,45	1700	33,30	—	33,60
900	30,97	31,23	30,81	1800	33,50	—	33,90
1000	31,29	31,46	31,17				

Низкотемпературную теплоемкость окисла эрбия Er_2O_3 (кубическая структура, С-тип) определили Веструм и Джастис [111] в интервале температур 10—350° К. Их данные приведены в табл. 221.

Таблица 221
ТЕПЛОЕМКОСТЬ Er_2O_3 (КУБИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА, С-ТИП)

$T, ^\circ\text{K}$	$C_p, \text{ кал/}(\text{моль}\cdot\text{град})$	$T, ^\circ\text{K}$	$C_p, \text{ кал/}(\text{моль}\cdot\text{град})$	$T, ^\circ\text{K}$	$C_p, \text{ кал/}(\text{моль}\cdot\text{град})$
10	1,088	100	12,642	220	22,68
15	1,898	110	13,694	230	23,21
20	2,852	120	14,729	240	23,71
25	3,820	130	15,74	250	24,17
30	4,690	140	16,72	260	24,59
35	5,464	150	17,66	270	24,98
40	6,151	160	18,54	280	25,34
45	6,771	170	19,37	290	25,67
50	7,344	180	20,13	300	25,98
60	8,418	190	20,84	350	27,19
70	9,465	200	21,50	273,15	25,10
80	10,519	210	22,11	298,15	25,93
90	11,581				

Теплоемкость при высоких температурах кубической Er_2O_3 С-типа определили Панкратц и Кинг [112] в интервале температур 298—1800° К и Цагарайшвили и Гвелесиани [114] — в интервале температур 298—1600° К:

от 298 до 1800° К [112]

$$C_p = 29,66 + 2,00 \cdot 10^{-3}T - 4,50 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ кал/}(\text{моль}\cdot\text{град}),$$

от 298 до 1600° К [114]

$$C_p = 30,93 + 0,78 \cdot 10^{-3}T - 4,65 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ кал/}(\text{моль}\cdot\text{град}).$$

Холли, Хюбер и Бейкер [90] рекомендуют уравнение от 298 до 2000° К

$$C_p = 28,88 + 2,58 \cdot 10^{-3}T - 3,40 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ кал/}(\text{моль}\cdot\text{град}).$$

Значения теплоемкости, рассчитанные по этим уравнениям, приведены в табл. 222.

Таблица 222
ТЕПЛОЕМКОСТЬ Er_2O_3 (КУБИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА, С-ТИП)

$T, ^\circ\text{K}$	$C_p, \text{ кал/}(\text{моль}\cdot\text{град})$			$T, ^\circ\text{K}$	$C_p, \text{ кал/}(\text{моль}\cdot\text{град})$		
	[112]	[114]	[90]		[112]	[114]	[90]
298,15	25,25	26,03	25,93	1100	31,49	31,41	31,44
300	25,32	26,10	25,98	1200	31,74	31,54	31,74
400	27,65	28,34	27,79	1300	32,00	31,68	32,04
500	28,86	29,46	28,81	1400	32,23	31,79	32,32
600	29,61	30,11	29,49	1500	32,45	31,89	32,60
700	30,14	30,52	29,99	1600	32,69	32,00	32,88
800	30,57	30,83	30,42	1700	32,90	—	33,15
900	30,91	31,07	30,79	1800	33,10	—	33,40
1000	31,21	31,24	31,12				

Низкотемпературную теплоемкость окисла тулия Tm_2O_3 (кубическая структура, С-тип) определил Джастис с сотрудниками [115] в интервале температур 6—350° К (табл. 223).

Таблица 223
ТЕПЛОЕМКОСТЬ Tm_2O_3
(КУБИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА, С-ТИП), ЧИСТОТА ОКИСЛА 99,97%

$T, ^\circ\text{K}$	$C_p, \text{ кал/}(\text{моль}\cdot\text{град})$	$T, ^\circ\text{K}$	$C_p, \text{ кал/}(\text{моль}\cdot\text{град})$	$T, ^\circ\text{K}$	$C_p, \text{ кал/}(\text{моль}\cdot\text{град})$
10	0,804	100	12,808	240	25,60
15	1,480	110	14,091	250	26,09
20	1,976	120	15,341	260	26,53
25	2,515	130	16,549	270	26,93
30	3,128	140	17,704	280	27,30
35	3,810	150	18,793	290	27,64
40	4,514	160	19,81	300	27,95
45	5,226	170	20,75	310	28,25
50	5,942	180	21,62	320	28,52
55	6,658	190	22,42	330	28,75
60	7,371	200	23,16	340	28,96
70	8,778	210	23,84	350	29,16
80	10,153	220	24,48	273,15	27,05
90	11,496	230	25,06	298,15	27,90

Теплоемкость при высоких температурах кубической Tm_2O_3 С-типа определили Панкратц и Кинг [112] в интервале температур 298—1800° К и Цагарайшвили и Гвелесиани [108, 109] в интервале температур 298—1606° К:

от 298 до 1680° К [112]

$$C_p = 31,00 + 0,78 \cdot 10^{-3}T - 3,42 \cdot 10^5 T^{-1} \text{ кал/((моль} \cdot \text{град))},$$

от 1680 до 1800° К [112]

$$C_p = 32,00 \text{ кал/((моль} \cdot \text{град))}$$

от 298 до 1606° К [108, 109]

$$C_p = 30,58 + 2,32 \cdot 10^{-3}T - 4,07 \cdot 10^5 T^{-1} \text{ кал/((моль} \cdot \text{град))}.$$

Холли с соавторами [90] рекомендует уравнения:

от 298 до 1680° К

$$C_p = 31,07 + 0,79 \cdot 10^{-3}T - 3,67 \cdot 10^5 T^{-1} \text{ кал/((моль} \cdot \text{град))},$$

от 1680 до 1800° К

$$C_p = 31,94 \text{ кал/((моль} \cdot \text{град))}.$$

Рассчитанные по этим уравнениям значения теплоемкости приведены в табл. 224.

Таблица 224

ТЕПЛОЕМКОСТЬ Tm_2O_3 (КУБИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА, С-ТИП)

T, °K	C _p , кал/((моль·град))			T, °K	C _p , кал/((моль·град))		
	[112]	[108, 109]	[90]		[112]	[108, 109]	[90]
298,15	—	—	27,17	1100	31,58	32,80	31,64
300	27,43	26,75	27,22	1200	31,70	33,08	31,76
400	29,18	28,96	29,09	1300	31,81	33,36	31,88
500	30,01	30,11	29,99	1400	31,92	33,62	31,99
600	30,51	30,84	30,52	1500	32,01	33,88	32,09
700	30,84	31,37	30,87	1600	32,11	34,13	32,19
800	31,09	31,80	31,13	1700	32,00	—	31,94
900	31,28	32,17	31,33	1800	32,00	—	31,94
1000	31,44	32,49	31,49				

Низкотемпературную теплоемкость окисла иттербия Yb_2O_3 (кубическая структура, С-тип) определили Джастис и Веструм [106] в интервале температур 10—350° К (табл. 225).

Таблица 225

ТЕПЛОЕМКОСТЬ Yb_2O_3 (КУБИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА, С-ТИП),
ЧИСТОТА ОКИСЛА 99,9%

T, °K	C _p , кал/((моль·град))	T, °K	C _p , кал/((моль·град))	T, °K	C _p , кал/((моль·град))
10	0,291	100	11,342	220	23,72
15	0,337	110	12,643	230	24,37
20	0,588	120	13,922	240	24,97
25	1,052	130	15,17	250	25,52
30	1,671	140	16,36	260	26,03
35	2,368	150	17,51	270	26,48
40	3,098	160	18,59	280	26,90
45	3,833	170	19,60	290	27,28
50	4,562	180	20,55	300	27,63
60	5,980	190	21,43	350	29,02
70	7,353	200	22,25	273,15	26,62
80	8,697	210	23,02	298,15	27,57
90	10,025				

Теплоемкость при высоких температурах кубической Yb_2O_3 С-типа определили Панкратц и Кинг [112] в интервале температур 298—1800° К и Цагарейшвили и Гвелесиани [108, 109] в интервале температур 298—1587° К:

от 298 до 1365° К [112]

$$C_p = 32,58 + 0,62 \cdot 10^{-3}T - 4,62 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ кал/((моль} \cdot \text{град))};$$

от 1365 до 1800° К [112]

$$C_p = 32,20 \text{ кал/((моль} \cdot \text{град))};$$

от 298 до 1587° К [108, 109]

$$C_p = 29,48 + 2,50 \cdot 10^{-3}T - 1,92 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ кал/((моль} \cdot \text{град))}.$$

В работе [90] рекомендуются уравнения:

от 298 до 1365° К

$$C_p = 31,99 - 4,13 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ кал/((моль} \cdot \text{град))};$$

от 1365 до 1800° К

$$C_p = 32,12 \text{ кал/((моль} \cdot \text{град))}.$$

Рассчитанные по этим уравнениям значения теплоемкости приведены в табл. 226.

Таблица 226

ТЕПЛОЕМКОСТЬ Yb_2O_3 (КУБИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА, С-ТИП)

$T, ^\circ\text{K}$	$C_p, \text{ кал/((моль}\cdot\text{град))}$			$T, ^\circ\text{K}$	$C_p, \text{ кал/((моль}\cdot\text{град))}$		
	[112]	[108, 109]	[90]		[112]	[108, 109]	[90]
298,15	—	—	27,57	900	32,57	31,60	31,48
300	27,87	28,32	27,63	1000	32,74	31,79	31,58
400	29,94	29,28	29,41	1100	32,88	32,07	31,65
500	31,04	29,96	30,34	1200	33,01	32,36	31,71
600	31,67	30,45	30,85	1300	33,12	32,62	31,75
700	32,07	30,84	31,15	1400÷2000	32,20	—	32,12
800	32,37	31,19	31,35				

Низкотемпературную теплоемкость окисла лютеция Lu_2O_3 (кубическая структура, С-тип) определил Джастис с соавторами [115] в интервале температур 6—350° К. Их данные приведены в табл. 227.

Таблица 227

ТЕПЛОЕМКОСТЬ Lu_2O_3 (КУБИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА, С-ТИП), ЧИСТОТА ОКИСЛА 99,97%

$T, ^\circ\text{K}$	$C_p, \text{ кал/((моль}\cdot\text{град))}$	$T, ^\circ\text{K}$	$C_p, \text{ кал/((моль}\cdot\text{град))}$	$T, ^\circ\text{K}$	$C_p, \text{ кал/((моль}\cdot\text{град))}$
5	0,011	100	10,569	240	21,98
10	0,077	110	11,666	250	22,44
15	0,225	120	12,739	260	22,91
20	0,489	130	13,787	270	23,31
25	0,955	140	14,798	280	23,68
30	1,563	150	15,761	290	24,04
35	2,257	160	16,66	300	24,39
40	2,980	170	17,50	310	24,72
45	3,704	180	18,27	320	25,03
50	4,416	190	18,99	330	25,30
60	5,780	200	19,65	340	25,54
70	7,064	210	20,29	350	25,76
80	8,290	220	20,89	273,15	23,43
90	9,444	230	21,45	298,15	24,32

Теплоемкость при высоких температурах кубической Lu_2O_3 С-типа определили Панкратц и Келли [103] в интервале температур 298—1800° К и Яшвили с сотрудниками [95] в интервале температур 298—1602° К:

от 298 до 1800° К [103]

$$C_p = 29,38 + 1,76 \cdot 10^{-3}T - 5,86 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ кал/((моль}\cdot\text{град))};$$

от 298 до 1602° К [95]

$$C_p = 26,51 + 4,92 \cdot 10^{-3}T - 2,82 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ кал/((моль}\cdot\text{град))}.$$

В работе [90] рекомендуется уравнение:

от 298 до 1800° К

$$C_p = 30,04 + 1,28 \cdot 10^{-3}T - 6,85 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ кал/((моль}\cdot\text{град))}.$$

В табл. 228 приведены значения теплоемкости, рассчитанные из этих уравнений.

Таблица 228

ТЕПЛОЕМКОСТЬ Lu_2O_3 (КУБИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА, С-ТИП)

$T, ^\circ\text{K}$	$C_p, \text{ кал/((моль}\cdot\text{град))}$			$T, ^\circ\text{K}$	$C_p, \text{ кал/((моль}\cdot\text{град))}$		
	[103]	[95]	[90]		[103]	[95]	[90]
298,15	23,29	24,81	22,72	1 300	31,32	32,74	31,31
300	23,39	24,86	22,82	1 400	31,54	33,26	31,50
400	26,41	26,72	26,27	1 500	31,76	33,77	31,67
500	27,91	27,84	27,94	1 600	31,97	34,28	31,83
600	28,81	28,69	28,91	1 700	32,17	—	31,99
700	29,41	29,40	29,54	1 800	32,37	—	32,15
800	29,87	30,01	30,00	1 900	—	—	32,30
900	30,25	30,49	30,35	2 000	—	—	32,45
1000	30,52	31,15	30,64	—	—	—	—
1100	30,83	31,69	30,89	—	—	—	—
1200	31,08	32,22	31,11	—	—	—	—

§ 12. ЭНТАЛЬПИЯ

Энтальпию окислов редкоземельных элементов при высоких температурах методом смешения в массивном калориметре измеряли многие авторы [91, 93—95, 97—100, 102—105, 108—110, 112—114]. Холли, Хюбер и Бейкер [90], используя данные, опубликованные до 1966 г., рассчитали уравнения температурной зависимости энтальпии в виде

$$H_T - H_{298,15} = A(T - 298,15) + B \cdot 10^{-3}(T^2 - 298,15^2) + C \cdot 10^5 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298,15} \right) + D.$$

Таблица 229

КОЭФФИЦИЕНТЫ УРАВНЕНИЙ ДЛЯ ЭНТАЛЬПИИ

$$H_T - H_{298,15} = A(T - 298,15) + B \cdot 10^{-3}(T^2 - 298,15^2) + C \cdot 10^5 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298,15} \right) + D \quad [90]$$

Оксид	A	B	C	D	Температурный интервал, °K
Sc ₂ O ₃ (кубич.)	28,08±0,32	1,25±0,18	5,6	—	298—2000
Y ₂ O ₃ (кубич.)	29,21±0,22	0,860±0,15	4,60	—	298—1330
Y ₂ O ₃ (кубич.)	31,48±0,23	—	—	—1844	1330—2000
La ₂ O ₃ (гексаг.)	28,80±0,10	1,64±0,06	3,5	—	340—2000
CeO ₂	16,95±0,07	1,02±0,04	2,5	—	298—2000
Ce ₂ O ₃ (гексаг.)	34,79±0,15	7,0±0,7	6,5	—	298—1400
Pr ₂ O ₃ (гексаг.)	29,28±0,38	2,98±0,15	2,67±0,51	—	298—1800
PrO _{1,833}	13,78±1,81	4,77±1,21	1,02±1,26	—	298—760
PrO _{1,833}	11,46±1,76	6,14±0,97	—	564±347	760—1100
Nd ₂ O ₃	27,70±0,15	3,54±0,20	2,9	—	298—1395
Nd ₂ O ₃	37,20±0,23	—	—	—4450±±290	1395—1800
Sm ₂ O ₃ (монокл.)	30,69±2,65	2,46±1,27	4,50±2,80	—	298—1195
Sm ₂ O ₃ (монокл.)	36,90±1,3	—	—	—3255±±148	1195—2000
Eu ₂ O ₃ (монокл.)	31,98±2,18	1,88±1,30	4,13±1,77	—	298—895
Eu ₂ O ₃ (монокл.)	31,60±1,08	1,88±0,41	—	—597±±400	895—2000
Eu ₂ O ₃ (кубич.)	32,72±2,29	1,72±1,02	3,72±2,73	—	298—1400
Gd ₂ O ₃ (монокл.)	27,35±0,30	1,73±0,11	2,55±0,45	—	298—2000
Tb ₂ O ₃ (кубич.)	28,15±0,61	2,90±0,24	1,36±0,86	—	298—1800
TbO _{1,719}	13,25±0,88	2,92±0,52	5,49±7,38	—	298—1000
TbO _{1,812}	16,05±1,82	1,50±1,10	2,68±1,49	—	298—1000
Dy ₂ O ₃ (кубич.)	30,96±0,43	4,99±0,98	2,79±0,85	—	298—1590
Dy ₂ O ₃ (кубич.)	34,41±0,28	—	—	—3005±±392	1590—2000
Ho ₂ O ₃ (кубич.)	27,95±0,14	1,66±0,08	1,00	—	298—1800
Er ₂ O ₃ (кубич.)	28,880±±0,089	1,29±0,05	3,40	—	298—2000
Tm ₂ O ₃ (кубич.)	31,07±0,58	0,396±0,222	3,67±0,83	—	298—1680
	31,94±1,54	—	—	—860±±2200	1680—1900
Yb ₂ O ₃ (кубич.)	31,99±0,10	—	4,13±0,32	—	298—1365
	32,12±0,26	—	—	1107±323	1365—1800
Lu ₂ O ₃ (кубич.)	30,04±0,89	0,644±0,319	6,85±1,38	—	298—2000

В табл. 229 приведены значения коэффициентов этого уравнения, рассчитанные Холли с соавторами [90]. В более поздних работах Цагарейшвили, Гвелесиани и Яшвили [88, 100, 110, 113, 114], определили высокотемпературную энтальпию окислов скандия, гадолиния, гольмия, эрбия и церия и получили из своих данных температурные зависимости энтальпии:

от 298 до 1600° K [88]

для Sc₂O₃ (кубич.),

$$H_T - H_{298,15} = 28,14T + 1,66 \cdot 10^{-3}T^2 + 6,40 \cdot 10^5 T^{-1} - 10684 \text{ кал/моль;}$$

от 298 до 1472° K [110]

для Gd₂O₃ (кубич.)

$$H_T - H_{298,15} = 25,58T + 3,01 \cdot 10^{-3}T^2 + 1,91 \cdot 10^5 T^{-1} - 8535 \text{ кал/моль;}$$

от 298 до 1613° K [110]

для Gd₂O₃ (монокл.)

$$H_T - H_{298,15} = 26,29T + 2,63 \cdot 10^{-3}T^2 + 3,13 \cdot 10^5 T^{-1} - 9122 \text{ кал/моль;}$$

от 298 до 1600° K [113]

для Ho₂O₃ (кубич.)

$$H_T - H_{298,15} = 30,08T + 0,83 \cdot 10^{-3}T^2 + 2,75 \cdot 10^5 T^{-1} - 9964 \text{ кал/моль;}$$

от 298 до 1600° K [114]

для Er₂O₃ (кубич.)

$$H_T - H_{298,15} = 30,93T + 0,39 \cdot 10^{-3}T^2 + 4,65 \cdot 10^5 T^{-1} - 10817 \text{ кал/моль;}$$

от 298 до 1623° K [100]

для CeO₂

$$H_T - H_{298,15} = 16,67T + 1,37 \cdot 10^{-3}T^2 + 2,45 \cdot 10^5 T^{-1} - 5914 \text{ кал/моль.}$$

В табл. 230—232 приведены значения энтальпии окислов редкоземельных элементов, рассчитанные в работе [90].

§ 13. ЭНТРОПИЯ

Значения стандартной энтропии окислов редкоземельных элементов приведены в табл. 233.

Величины энтропии при разных температурах, рассчитанные в работе [90] из литературных данных, даны в табл. 234—236.

Приведенные потенциалы — $\frac{G_T - H_0^0}{T}$ для ряда окислов редкоземельных элементов были рассчитаны Холли с соавторами [90] из литературных данных по низкотемпературной теплоемкости и высокотемпературной энтальпии, опубликованным до 1966 г. (табл. 237).

Таблица 230

ЭНТАЛЬПИЯ ОКИСЛОВ СКАНДИЯ, ИТТРИЯ И Р.З.Э. ПРИ 50—600° К [90]

Оксид	$H_T^0 - H_0^0$, кал/моль, при температуре, °К									
	50	100	200	298,15	300	400	500	600		
Sc_2O_3 (кубич.)	18,4±0,9	195,9±1,0	1377±4	3335±10	3380±10	5802±21	8 442±38	11 200±52		
Y_2O_3 (кубич.)	43,1±0,1	338,7±1,0	1816±5	3989±12	4034±12	6632±20	9 401±34	12 263±50		
La_2O_3 (гексаг.)	90,7±1,8	557±4	2359±7	4731±14	4779±14	7481±12	10 334±36	13 279±53		
CeO_2	28,0±0,1	227,9±0,7	1154±3	2478±7	2505±8	4063±12	5 725±21	7 450±31		
Ce_2O_3 (гексаг.)	123±10	646±11	2620±19	5152±32	5203±34	8166±49	11 360±82	14 690±120		
Pr_2O_3 (гексаг.) *	—	—	—	—	52±1	2970±18	6 030±36	9 200±55		
$PrO_{1,833}$ *	—	—	—	0	28,7±0,2	1655±10	3 411±20	5 279±32		
Nd_2O_3 (гексаг.)	—	681±5	2556±16	5000±16	5050±16	7852±21	10 770±34	13 830±50		
Sm_2O_3 (монокл.)	135±5	653±5	2546±9	5036±16	5090±16	7950±23	11 020±39	14 210±57		
Sm_2O_3 (кубич.) *	—	—	—	0	49,8±0,3	2926±18	6 033±36	9 270±36		
Eu_2O_3 (монокл.) *	—	—	—	0	53±0,3	3040±18	6 200±37	9 470±60		
Eu_2O_3 (кубич.) *	—	—	—	0	54,8±0,3	3140±20	6 380±40	9 720±60		
Gd_2O_3 (монокл.) *	—	—	—	0	47,2±0,3	2690±16	5 454±33	8 295±50		
Gd_2O_3 (кубич.)	108±2	510±3	2166±7	4450±13	4495±14	7150±20	9 960±40	12 850±50		
Tb_2O_3 (кубич.) *	—	—	—	0	52,5±0,9	2957±30	5 966±36	9 055±54		
$TbO_{1,719}$ *	—	—	—	0	26,6±0,2	1511±9	3 070±20	4 700±30		
$TbO_{1,812}$ *	—	—	—	0	25,8±0,2	1512±9	3 120±19	4 800±29		
Dy_2O_3 (кубич.)	—	625±5	2500±9	5040±16	5092±16	7970±24	10 960±39	14 010±56		
Ho_2O_3 (кубич.)	109±5	553±5	2471±9	5017±16	5068±16	7890±25	10 790±38	13 730±55		
Er_2O_3 (кубич.) *	190±5	690±5	2435±9	4790±15	4838±15	7530±40	10 370±50	13 280±40		
Tm_2O_3 (кубич.) *	—	—	—	0	50,3±0,3	2880±17	5 840±35	8 865±53		
Yb_2O_3 (кубич.) *	83±3	484±3	2210±7	4690±14	4740±14	7600±22	10 590±40	13 650±55		
Lu_2O_3 (кубич.) *	—	—	—	0	42,1±0,3	2520±15	5 240±30	8 086±50		

* $-H_T^0 - H_{298,15}^0$

Таблица 231

ЭНТАЛЬПИЯ ОКИСЛОВ СКАНДИЯ, ИТТРИЯ И Р.З.Э. ПРИ 700—1400° К [90]

Оксид	$H_T^0 - H_0^0$, кал/моль, при температуре, °К									
	700	800	900	1000	1100	1200	1300	1400		
Sc_2O_3 (кубич.)	14 037±64	16 932±81	19 870±100	22 860±120	25 870±130	28 930±150	32 010±170	35 120±180		
Y_2O_3 (кубич.)	15 186±68	18 154±85	21 160±100	24 190±120	27 250±140	30 330±160	33 440±180	36 830±275		
La_2O_3 (гексаг.)	16 289±70	19 354±88	22 460±110	25 620±130	28 810±140	32 040±160	35 310±180	38 620±190		
CeO_2	9 217±41	11 026±52	12 855±62	14 716±74	16 603±85	18 514±96	20 450±110	22 400±110		
Ce_2O_3 (гексаг.)	18 100±160	21 580±200	25 120±240	28 720±280	32 730±330	36 080±370	39 845±420	43 670±460		
Pr_2O_3 (гексаг.) *	12 450±75	15 780±95	19 170±115	22 640±140	26 170±160	29 760±180	33 410±200	37 130±205		
$PrO_{1,833}$ *	7 252±44	9 695±54	11 884±59	14 196±67	16 631±77	—	—	—		
Nd_2O_3 (гексаг.)	16 990±70	20 240±90	23 580±110	27 000±130	30 480±150	34 040±170	37 680±190	41 540±220		
Sm_2O_3 (монокл.)	17 490±76	20 840±96	24 270±115	27 750±135	31 300±160	35 060±260	38 760±290	42 450±330		
Sm_2O_3 (кубич.) *	12 594±76	15 983±96	19 425±117	22 914±137	26 444±159	30 013±180	—	—		
Eu_2O_3 (монокл.) *	12 810±80	16 220±100	19 785±130	23 300±165	26 860±180	30 450±200	34 080±215	37 750±250		
Eu_2O_3 (кубич.) *	13 120±80	16 590±100	20 100±120	23 660±140	27 250±160	30 900±185	34 570±210	38 290±230		
Gd_2O_3 (монокл.) *	11 194±70	14 140±85	17 140±100	20 170±120	23 250±140	26 360±160	29 510±175	32 700±215		
Gd_2O_3 (кубич.)	15 810±70	18 825±90	21 880±105	24 980±120	28 110±140	31 280±160	34 490±180	37 730±180		
Tb_2O_3 (кубич.) *	12 215±73	15 442±93	18 730±110	22 080±130	25 500±150	28 970±170	32 501±200	36 090±240		
$TbO_{1,719}$ *	6 390±40	8 150±50	9 960±60	11 840±70	—	—	—	—		
$TbO_{1,812}$ *	6 535±39	8 315±50	10 140±60	12 000±70	—	—	—	—		
Dy_2O_3 (кубич.)	17 100±74	20 230±92	23 400±110	26 600±130	29 830±150	33 110±170	36 420±190	39 770±190		
Ho_2O_3 (кубич.)	16 720±70	19 740±90	22 810±110	25 910±130	29 040±140	32 210±160	35 410±180	38 650±220		
Er_2O_3 (кубич.) *	16 260±70	19 280±90	22 340±110	25 440±125	28 600±140	31 700±160	34 900±180	38 100±220		
Tm_2O_3 (кубич.) *	11 940±72	15 040±90	18 160±110	21 300±130	24 460±150	27 630±165	30 810±185	34 000±190		
Yb_2O_3 (кубич.) *	16 750±70	19 880±90	23 020±110	26 170±130	29 340±150	32 500±170	35 700±190	39 000±240		
Lu_2O_3 (кубич.) *	11 010±70	13 990±80	17 010±100	20 060±120	23 140±140	26 240±160	29 360±180	32 500±200		

* $H_T^0 - H_{298,15}^0$

Таблица 232

ЭНТАЛЬПИЯ ОКИСЛОВ СКАНДИЯ, ИТРИЯ И Р.З.Э. ПРИ 1500—2000° К [90]

Оксид	$H_T^0 - H_0^0$, кал/моль, при температуре, °К					Переходы	
	1500	1600	1700	1800	1900	2000	ΔH , кал/моль
Sc ₂ O ₃ (кубич.)	38 270±210	41 440±250	44 640±350	47 860±440	51 110±540	54 390±740	249±66
Y ₂ O ₃ (кубич.)	39 980±310	43 120±350	46 270±440	49 420±540	52 570±630	55 720±730	—
La ₂ O ₃ (гексаг.)	41 960±190	45 330±210	48 750±230	52 190±290	—	—	—
CeO ₂	24 380±120	26 390±120	28 410±170	30 450±170	32 520±220	34 610±280	—
Ce ₂ O ₃ (гексаг.)	—	—	—	—	—	—	—
Pr ₂ O ₃ (гексаг.)	40 910±220	44 750±240	48 650±320	52 610±420	—	—	—
PrO _{1,833}	—	—	—	—	—	—	—
Nd ₂ O ₃ (гексаг.)	45 260±230	48 980±240	52 700±260	56 420±320	—	—	369±22
Sm ₂ O ₃ (монокл.)	46 140±380	49 830±420	53 520±530	57 210±640	60 900±750	64 590±860	153±56
Sm ₂ O ₃ (кубич.)	—	—	—	—	—	—	163±82
Eu ₂ O ₃ (монокл.)	41 460±290	45 200±335	48 980±440	52 800±550	56 660±670	60 550±780	101±64
Eu ₂ O ₃ (кубич.)	—	—	—	—	—	—	—
Gd ₂ O ₃ (монокл.)	35 930±255	39 190±290	42 480±390	45 820±490	49 180±590	52 590±690	—
Gd ₂ O ₃ (кубич.)	41 000±200	—	—	—	—	—	—
Tb ₂ O ₃ (кубич.)	39 740±280	43 450±330	47 220±440	51 050±550	—	—	—
TbO _{1,719}	—	—	—	—	—	—	—
TbO _{1,812}	—	—	—	—	—	—	—
Dy ₂ O ₃ (кубич.)	43 170±210	46 830±230	50 280±250	53 720±310	57 160±380	60 600±470	214±81
Ho ₂ O ₃ (кубич.)	41 920±260	45 230±300	48 570±400	51 940±500	—	—	—
Er ₂ O ₃ (кубич.)	41 400±260	44 600±300	47 900±400	51 300±500	54 600±600	58 000±700	—
Tm ₂ O ₃ (кубич.)	37 210±200	40 420±220	43 920±300	47 110±380	50 300±470	53 300±560	277±111
Yb ₂ O ₃ (кубич.)	42 200±275	45 400±310	48 600±410	51 800±500	55 000±600	58 300±700	—
Lu ₂ O ₃ (кубич.)	35 660±240	38 830±280	42 020±380	45 230±470	48 450±570	51 690±670	—

* $H_T^0 - H_{298,15}^0$.

Таблица 233

ЭНТРОПИЯ ОКИСЛОВ Р.З.Э., СКАНДИЯ И ИТРИЯ

Оксид	$S_{298,15}^0$, э. е.	Метод	Литературный источник
Sc ₂ O ₃ (кубич.)	18,43±0,06	Низкотемпературная калориметрия, 53—296° К	[86]
Y ₂ O ₃ (кубич.)	23,69±0,07	То же, 16—300° К	[89]
La ₂ O ₃ (гексаг.)	30,58	» 16—300° К	[89]
	30,73	» 53—296° К	[91]
	30,43	» 5—350° К	[92]
	30,52±0,20	Расчет из данных [89, 91, 92]	[90]
CeO ₂	14,89±0,04	Низкотемпературная калориметрия, 5—300° К	[96]
Ce ₂ O ₃ (гексаг.)	35,4	То же, 51—300° К	[86]
	32,60 *1	» 5—350° К	[101]
Pr ₂ O ₃ (гексаг.)	37,9±1,0	Оценка	*2
PrO _{1,833}	19,1±0,5	»	*2
Nd ₂ O ₃ (гексаг.)	36,92	Низкотемпературная калориметрия, 16—300° К	[89]
	37,9	То же, 5—350° К	[92]
	37,40±0,26	Расчет из данных [89, 92]	[90]
Sm ₂ O ₃ (монокл.)	36,12	Низкотемпературная калориметрия, 10—350° К	[106]
Eu ₂ O ₃ (монокл.)	35±2	Оценка	[90]
Gd ₂ O ₃ (кубич.)	36,0±0,8	Низкотемпературная калориметрия, 10—350° К	[106]
Tb ₂ O ₃ (кубич.)	37,5±1,0	Оценка	*2
TbO _{1,719}	19,3±0,5	»	*2
TbO _{1,812}	19,4±0,5	»	*2
Dy ₂ O ₃ (кубич.)	35,8	Низкотемпературная калориметрия, 10—350° К	[111]
Ho ₂ O ₃ (кубич.)	37,8 *	То же, 10—350° К	[111]
Er ₂ O ₃ (кубич.)	36,6	» 10—350° К	[111]
Tm ₂ O ₃ (кубич.)	33,15 *3	» 6—350° К	[115]
	36,5±1,0	Оценка	*2
Yb ₂ O ₃ (кубич.)	31,8	Низкотемпературная калориметрия, 10—350° К	[106]
Lu ₂ O ₃ (кубич.)	26,48	То же, 6—350° К	[115]

* $S_{298,15}^0 - S_5^0$. *2 E. F. Westrum Jr., цит. по [90]. *3 $S_{298,15}^0 - S_{10}^0$.

Таблица 234

ЭНТРОПИЯ ОКИСЛОВ СКАНДИЯ, ИТРИЯ, ЛАНТАНА, ЦЕРИЯ, ПРАЗЕОДИМА И НЕОДИМА [90]

T, °K	S_T^0 , э. е.							
	Sc_2O_3 (кубич.)	Y_2O_3 (кубич.)	La_2O_3 (гексаг.)	CeO_2 (кубич.)	Ce_2O_3 (гексаг.)	Pr_2O_3 (гексаг.)	PrO 1,1033*	Nd_2O_3 (гексаг.)
50	0,51±0,03	-1,26±0,02	2,63±0,12	0,76±0,01	5,76±0,50	—	—	—
100	2,78±0,03	5,10±0,03	8,79±0,15	3,36±0,01	12,68±0,50	—	—	14,88±0,23
200	10,54±0,04	14,92±0,05	20,92±0,20	9,55±0,03	25,99±0,50	—	—	27,52±0,25
298,15	18,43±0,06	23,69±0,07	30,52±0,20	14,89±0,04	36,24±0,50	—	0	37,40±0,26
300	18,57±0,06	23,85±0,07	30,68±0,20	14,99±0,04	36,41±0,50	0,174±0,002	0,096±0,006	37,57±0,26
400	25,52±0,08	31,31±0,08	38,44±0,20	19,46±0,05	34,91±0,54	8,54±0,05	4,76±0,03	45,54±0,26
500	31,41±0,12	37,48±0,11	44,80±0,21	23,16±0,06	54,02±0,62	15,38±0,09	8,68±0,05	52,10±0,27
600	36,44±0,13	42,70±0,13	50,16±0,23	26,30±0,08	58,10±0,70	21,15±0,13	12,08±0,07	57,68±0,28
700	40,81±0,15	47,20±0,16	54,80±0,25	29,02±0,09	63,36±0,84	26,16±0,16	15,12±0,09	62,56±0,29
800	44,67±0,17	51,17±0,17	58,89±0,26	31,43±0,11	68,01±0,92	30,60±0,18	18,38±0,11	66,89±0,30
900	48,14±0,18	54,70±0,20	62,56±0,28	33,59±0,12	72,2±1,0	34,60±0,21	20,96±0,12	70,82±0,31
1000	51,28±0,20	57,90±0,21	65,88±0,29	35,55±0,13	76,0±1,1	38,25±0,23	23,39±0,14	74,41±0,33
1100	54,16±0,22	60,85±0,23	68,92±0,30	37,35±0,14	79,5±1,2	41,61±0,25	25,71±0,15	77,74±0,34
1200	56,81±0,23	63,50±0,25	71,74±0,32	39,01±0,15	82,7±1,2	44,74±0,27	—	80,84±0,35
1300	59,28±0,25	65,98±0,26	74,35±0,33	40,56±0,16	85,7±1,3	47,66±0,29	—	83,75±0,37
1400	61,59±0,28	68,50±0,34	76,80±0,33	42,01±0,16	88,5±1,3	50,42±0,32	—	86,60±0,38
1500	63,75±0,56	70,67±0,37	79,11±0,33	43,37±0,16	—	53,03±0,35	—	89,16±0,38
1600	65,80±0,56	72,71±0,39	81,29±0,34	44,66±0,16	—	55,50±0,38	—	91,56±0,38
1700	67,74±0,62	74,61±0,45	83,35±0,34	45,89±0,17	—	57,87±0,45	—	93,82±0,39
1800	69,58±0,67	76,41±0,50	85,32±0,36	47,06±0,18	—	60,13±0,52	—	95,94±0,42
1900	71,34±0,73	78,12±0,55	—	48,18±0,20	—	—	—	—
2000	73,02±0,78	79,73±0,60	—	49,25±0,22	—	—	—	—

* $S_T^0 - S_{298,15}^0$.

Таблица 235

ЭНТРОПИЯ ОКИСЛОВ САМАРИЯ, ЕВРОПИЯ, ГАДОЛИНИЯ И ТЕРБИЯ [90]

T, °K	S_T^0 , э. е.						
	Sm_2O_3 (монокл.)	Sm_2O_3 (кубич.)	Eu_2O_3 (монокл.)*	Eu_2O_3 (кубич.)*	Gd_2O_3 (монокл.)*	Gd_2O_3 (кубич.)	Th_2O_3 (кубич.)*
50	6,40±0,29	—	—	—	—	10,4±0,8	—
100	13,30±0,29	—	—	—	—	15,8±0,8	—
200	26,05±0,30	—	—	—	—	26,8±0,8	—
298,15	36,12±0,31	0	0	0	0	36,0±0,8	0
300	36,29±0,31	0,166±0,001	0,18	0,183±0,001	0,16	36,2±0,8	0,18±0,00
400	44,51±0,31	8,42±0,05	8,75±0,05	9,04±0,05	7,75±0,05	43,8±0,8	8,52±0,09
500	51,35±0,32	15,35±0,09	15,80±0,09	16,27±0,10	13,92±0,08	50,1±0,8	15,23±0,10
600	57,16±0,33	21,24±0,13	21,75±0,14	22,35±0,13	19,09±0,11	55,4±0,8	20,86±0,13
700	62,22±0,35	26,27±0,16	26,91±0,16	27,60±0,17	23,56±0,14	59,9±0,8	25,73±0,15
800	66,70±0,36	30,89±0,19	31,46±0,19	32,22±0,19	27,50±0,16	63,9±0,8	30,04±0,18
900	70,73±0,37	34,90±0,21	35,64±0,22	36,36±0,22	31,02±0,19	67,5±0,8	33,92±0,20
1000	74,40±0,39	38,62±0,23	39,35±0,22	40,11±0,24	34,22±0,21	70,8±0,8	37,45±0,22
1100	77,78±0,40	41,98±0,25	42,74±0,23	43,55±0,26	37,15±0,22	73,8±0,8	40,70±0,24
1200	81,05±0,46	45,09±0,27	45,86±0,23	46,71±0,28	39,86±0,24	76,5±0,8	43,72±0,26
1300	84,00±0,48	—	48,77±0,24	49,65±0,30	42,38±0,25	79,1±0,8	46,55±0,28
1400	86,74±0,50	—	51,49±0,27	52,40±0,31	44,75±0,28	83,8±0,8	49,21±0,31
1500	89,28±0,52	—	54,04±0,30	—	46,97±0,31	—	51,73±0,34
1600	91,67±0,55	—	56,46±0,37	—	49,08±0,33	—	54,12±0,37
1700	93,90±0,60	—	58,75±0,44	—	51,07±0,39	—	56,41±0,44
1800	96,01±0,66	—	60,94±0,50	—	52,98±0,45	—	58,59±0,50
1900	98,01±0,71	—	63,02±0,57	—	54,80±0,50	—	—
2000	99,90±0,76	—	65,02±0,63	—	56,54±0,55	—	—

* $S_T^0 - S_{298,15}^0$

* $S_T^0 - S_{298,15}^0$.

ЭНТРОПИЯ ОКИСЛОВ ТЕРБИЯ, ДИСПРОЗИЯ, ГОЛЬМИЯ, ЭРБИЯ, ТУЛИЯ, ИТТЕРБИЯ И ЛЮТЕЦИЯ [90]

Таблица 236

T, °K	S_T^0 , э. е.							
	TbO _{1.719} *	TbO _{1.812} *	Dy ₂ O ₃ (кубич.)	Ho ₂ O ₃ (кубич.)	Er ₂ O ₃ (кубич.)	Tm ₂ O ₃ (кубич.)*	Yb ₂ O ₃ (кубич.)	Lu ₂ O ₃ (кубич.)
50	—	—	—	8,78±0,54	8,64±0,28	—	4,99±0,28	—
100	—	—	12,91±0,27	14,62±0,54	15,36±0,28	—	10,67±0,28	—
200	—	—	25,48±0,28	27,47±0,54	27,09±0,29	—	21,79±0,29	—
298,15	0	0	35,76±0,29	37,78±0,54	36,61±0,30	0	31,82±0,29	0
300	0,089±0,001	0,086±0,01	35,93±0,29	37,95±0,54	36,77±0,30	0,17	31,99±0,29	0,14±0,00
400	4,35±0,03	4,35±0,03	44,21±0,31	46,06±0,54	44,51±0,32	8,29±0,05	40,19±0,29	7,25±0,04
500	7,83±0,05	7,93±0,05	50,87±0,32	52,52±0,55	50,83±0,32	14,89±0,09	46,86±0,30	13,31±0,08
600	10,80±0,06	10,99±0,07	56,43±0,33	57,88±0,55	56,15±0,32	20,41±0,12	52,44±0,31	18,50±0,11
700	13,41±0,08	13,67±0,08	61,20±0,33	62,49±0,56	60,73±0,33	28,14±0,15	57,22±0,33	23,00±0,14
800	15,75±0,09	16,04±0,10	65,38±0,34	66,58±0,57	64,76±0,34	29,28±0,18	61,40±0,34	26,98±0,16
900	17,89±0,11	18,19±0,11	69,10±0,35	70,13±0,57	68,37±0,35	32,96±0,20	65,10±0,35	30,53±0,18
1000	19,86±0,12	20,15±0,12	72,48±0,36	73,40±0,58	71,63±0,37	36,27±0,22	68,42±0,36	33,75±0,20
1100	—	—	75,56±0,37	76,39±0,59	74,61±0,38	39,28±0,23	71,43±0,37	36,68±0,22
1200	—	—	78,41±0,38	79,14±0,59	77,36±0,38	42,04±0,25	74,19±0,38	39,38±0,24
1300	—	—	81,06±0,39	81,71±0,60	79,94±0,40	44,58±0,27	76,73±0,40	41,88±0,25
1400	—	—	83,54±0,40	84,11±0,61	82,36±0,42	46,95±0,30	79,17±0,42	44,20±0,28
1500	—	—	85,89±0,43	86,37±0,63	84,54±0,44	49,16±0,33	81,39±0,45	46,38±0,30
1600	—	—	88,24±0,45	88,50±0,64	86,65±0,45	51,24±0,35	83,46±0,46	48,43±0,33
1700	—	—	90,33±0,45	90,52±0,57	88,65±0,50	53,35±0,38	85,41±0,51	50,37±0,39
1800	—	—	92,30±0,47	92,45±0,71	90,55±0,55	55,18±0,39	87,24±0,55	52,20±0,44
1900	—	—	94,16±0,49	—	92,37±0,59	56,90±0,40	88,98±0,60	53,94±0,49
2000	—	—	95,92±0,51	—	94,10±0,63	—	90,63±0,65	55,60±0,54

* $S_T^0 - S_{298,15}^0$.

Таблица 237

ПРИВЕДЕННЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ РЯДА ОКИСЛОВ Р. З. Э., СКАНДИЯ И ИТТРИЯ

T, °K	$\frac{G_T^0 - H_0^0}{T}$, ккал/(моль·град)					
	Sc ₂ O ₃ (кубич.)	Y ₂ O ₃ (кубич.)	La ₂ O ₃ (гексаг.)	CeO ₂ (кубич.)	Ce ₂ O ₃ (гексаг.)	Nd ₂ O ₃ (гексаг.)
50	0,15±0,01	0,39±0,01	0,82±0,09	0,20±0,01	3,30±0,50	—
100	0,82±0,01	1,71±0,01	3,22±0,11	1,09±0,01	6,22±0,50	8,07±0,24
200	3,66±0,01	5,84±0,02	9,12±0,12	3,78±0,01	12,89±0,50	14,74±0,25
298,15	7,24±0,02	10,31±0,03	14,65±0,12	6,59±0,02	18,96±0,50	20,64±0,26
300	7,31±0,02	10,40±0,03	14,75±0,12	6,64±0,02	19,07±0,50	20,75±0,26
400	11,02±0,03	14,73±0,04	19,73±0,12	9,30±0,03	24,49±0,51	25,98±0,26
500	14,53±0,04	18,68±0,06	24,13±0,13	11,71±0,04	29,32±0,56	30,56±0,27
600	17,77±0,06	22,26±0,08	28,03±0,14	13,88±0,04	33,62±0,61	34,63±0,27
700	-20,75±0,08	25,51±0,10	31,35±0,15	15,85±0,06	37,50±0,67	38,28±0,28
800	23,51±0,10	28,48±0,11	34,70±0,16	17,66±0,07	41,03±0,73	41,58±0,28
900	26,05±0,11	31,39±0,13	37,60±0,17	19,31±0,08	44,3±0,8	44,62±0,29
1000	28,42±0,13	33,71±0,14	40,26±0,18	20,83±0,09	47,3±0,8	47,42±0,30
1100	30,63±0,14	36,04±0,15	42,73±0,20	22,26±0,10	50,1±0,9	50,03±0,31
1200	32,71±0,15	38,22±0,17	45,03±0,21	23,58±0,10	52,6±0,9	52,47±0,32
1300	34,66±0,16	40,26±0,18	47,19±0,22	24,83±0,11	55,0±1,0	54,77±0,32
1400	36,50±0,18	42,19±0,20	49,22±0,23	26,01±0,12	57,3±1,0	56,93±0,33
1500	38,24±0,20	44,02±0,22	51,13±0,24	27,11±0,12	—	58,99±0,33
1600	39,90±0,22	45,76±0,24	52,95±0,26	28,17±0,13	—	60,95±0,33
1700	41,48±0,27	47,39±0,29	54,68±0,29	29,18±0,15	—	62,82±0,34
1800	42,99±0,31	48,95±0,34	56,33±0,33	30,14±0,18	—	64,60±0,34
1900	44,44±0,36	50,45±0,38	—	31,06±0,21	—	—
2000	45,83±0,40	51,87±0,42	—	31,94±0,23	—	—

T, °K	$\frac{C_p^\circ - H_0^\circ}{T}$, кал/(моль·град)					
	Sm ₂ O ₃ (монокл.)	Gd ₂ O ₃ (кубич.)	Dy ₂ O ₃ (кубич.)	Ho ₂ O ₃ (кубич.)	Er ₂ O ₃ (кубич.)	Yb ₂ O ₃ (кубич.)
50	3,70±0,14	8,2±0,5	6,68±0,14	6,60±0,46	4,84±0,17	3,33±0,21
100	6,77±0,14	10,7±0,5	12,99±0,15	9,90±0,46	8,46±0,17	5,43±0,21
200	13,32±0,14	16,0±0,5	18,86±0,15	15,11±0,46	14,92±0,17	10,74±0,21
298,15	19,23±0,15	21,1±0,5	18,96±0,15	20,95±0,46	20,54±0,17	16,08±0,22
300	19,33±0,15	21,2±0,5	24,28±0,15	21,06±0,46	20,64±0,17	16,18±0,22
400	24,63±0,15	25,9±0,5	28,95±0,16	26,33±0,46	25,69±0,17	21,19±0,22
500	29,31±0,16	30,2±0,5	33,08±0,17	30,94±0,46	30,07±0,18	25,68±0,23
600	33,48±0,17	34,0±0,5	36,77±0,18	35,00±0,47	34,02±0,19	29,69±0,23
700	37,24±0,19	37,3±0,5	40,09±0,19	38,61±0,47	37,50±0,20	33,29±0,24
800	40,64±0,20	40,4±0,5	43,10±0,21	41,86±0,48	40,66±0,21	36,55±0,25
900	43,76±0,21	43,2±0,5	45,88±0,22	44,79±0,48	43,55±0,22	39,52±0,26
1000	46,64±0,22	45,8±0,5	48,44±0,23	47,49±0,49	46,19±0,23	42,25±0,27
1100	49,33±0,23	48,2±0,5	50,82±0,24	49,99±0,49	48,61±0,24	44,76±0,28
1200	51,83±0,24	50,4±0,5	53,04±0,25	52,30±0,50	50,94±0,25	47,10±0,29
1300	54,19±0,25	52,6±0,5	55,13±0,27	54,47±0,50	53,06±0,26	49,29±0,30
1400	56,42±0,26	54,5±0,5	57,11±0,29	56,50±0,51	55,15±0,28	51,33±0,30
1500	58,52±0,29	56,5±0,6	58,97±0,31	58,42±0,52	56,94±0,29	53,26±0,31
1600	60,53±0,31	—	60,76±0,32	60,23±0,53	58,77±0,31	55,08±0,32
1700	62,42±0,35	—	62,46±0,33	61,95±0,56	60,47±0,35	56,81±0,33
1800	64,23±0,41	—	64,08±0,35	63,59±0,59	62,05±0,40	58,45±0,34
1900	65,96±0,45	—	—	—	63,63±0,44	60,01±0,35
2000	67,61±0,50	—	—	—	65,10±0,48	61,50±0,37

§ 14. ЭНТАЛЬПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ

Энтальпию образования кубического Sc₂O₃, используя метод сжигания в калориметрической бомбе, определили Хюбер, Фитцгibbon, Хэд и Холли [116]: $\Delta H_{298}^\circ = -456,16 \pm 0,5$ ккал/моль.

Энтальпию образования кубического Y₂O₃ также методом сжигания определили Хюбер, Хэд и Холли [117]: $\Delta H_{298}^\circ = -455,54 \pm \pm 0,54$ ккал/моль. Величина $\Delta H_{298}^\circ = -436,0$ ккал/моль, рассчитанная из данных Спеддинга и Флинна [61] по растворению металлического иттрия в HCl: $\Delta H_{\text{раств}}^\circ = -162,0 \pm 0,1$ ккал/моль и из данных Монтгомери и Хюберта [118] по растворению Y₂O₃ в HCl: $\Delta H_{\text{раств}}^\circ = -93,36 \pm 0,71$ ккал/моль, менее надежна.

Энтальпию образования La₂O₃ методом сжигания металлического лантана в калориметрической бомбе определили несколько авторов [119—122]. Хюбер и Холли [122] получили $\Delta H_{298}^\circ = -428,57 \pm 0,19$ ккал/моль, величины из трех других работ значительно более отрицательны. Теплоты растворения в кислотах металлического лантана и гексагональной La₂O₃ определили в работах [123—131] (табл. 238).

Таблица 238

ЭНТАЛЬПИЯ РАСТВОРЕНИЯ La И La₂O₃ (ГЕКСАГ.)

Вещество	Растворитель	$-\Delta H_{\text{раств}}^\circ$ ккал/моль	Литературный источник
La (мет.)	0,12-м. HCl	176,5	[126]
	0,27-м. HCl	168,67±0,05	[125]
	1-м. HCl	168,63±0,32	[123]
	1-м. HCl	168,62±0,32	[123]
	1,5-м. HCl	166,1±2,8	[127]
	2,7-м. HCl	167,72±0,31	[128]
La ₂ O ₃ (гексаг.)	0,1-м. HCl	112,2±1,0	[130]
	0,5-м. HCl	113,38±0,37	[129]
	0,5-м. HCl	114,6	[131]
	1-м. HCl	113,25±0,09	[123]
	1-м. HCl	113,38±0,09	[123]
	1-м. HCl	—	[123]

Данные этих авторов хорошо согласуются между собой и с величиной, полученной Хюбером и Холли методом сжигания [122]. Фитцгibbon, Холли и Вадсе [123] получили из своих данных энтальпию образования $\Delta H_{298}^\circ = -428,97 \pm 0,64$ ккал/моль и $\Delta H_{298}^\circ = -428,82 \pm 0,64$ ккал/моль, Гвелеснани и Яшвили [124] получили $\Delta H_{298}^\circ = -429,7 \pm 1,3$ ккал/моль.

Энтальпию образования двуокиси церия CeO₂ (кубическая структура) определяли методом сжигания металлического церия в калориметрической бомбе в работах [119, 120, 132—134]. Наиболее точные значения получены Хюбером и Холли [133]: $\Delta H_{298}^\circ = -260,18 \pm \pm 0,33$ ккал/моль и в работе [134]: $\Delta H_{298}^\circ = -260,6 \pm 0,2$ ккал/моль.

Энтальпию образования гексагональной Ce_2O_3 определили Кузнецов, Резухина и Голубенко [137] и Ма [138]. Они измеряли теплоту сжигания Ce_2O_3 в калориметрической бомбе по реакции $\text{Ce}_2\text{O}_3 + \frac{1}{2}\text{O}_2 = 2\text{CeO}_2$ и получили для этой реакции $\Delta H_{298}^\circ = -85,43 \pm 0,26$ ккал [137] и $\Delta H_{298}^\circ = -93,35 \pm 0,1$ ккал [138]. Эту реакцию равновесным методом изучали в работах [40–43, 139]. Кузнецов, Белый, Резухина и Герасимов [40] из данных по равновесному восстановлению окислов церия водородом и э. д. с. высокотемпературных гальванических ячеек получили $\Delta H_{1170}^\circ = -91,1$ ккал. Бивен и Кордис [41] из данных по равновесному восстановлению окисью углерода и водородом получили $\Delta H_{1353}^\circ = -93,2$ ккал.

Энтальпию образования окислов празеодима разного состава определяли калориметрически из теплот растворения в 6-н. HNO_3 Стаблфилд, Эйк и Эйринг [135] и Эйринг, Лор и Каннинггэм [136] (табл. 239).

Таблица 239
ЭНТАЛЬПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ОКИСЛОВ ПРАЗЕОДИМА

Окисел	$-\Delta H_{298}^\circ$, ккал/моль	Литературный источник	Окисел	$-\Delta H_{298}^\circ$, ккал/моль	Литературный источник
Pr_2O_3 (гексаг.)	$435,8 \pm 1,6$	[135]	$\text{PrO}_{1.804}$	$226,5 \pm 0,9$	[135]
Pr_2O_3 (кубич.)	$436,8 \pm 1,6$	[136]	$\text{PrO}_{1.833}$	$227,6 \pm 0,8$	[135]
$\text{PrO}_{1.717}$	$224,0 \pm 0,9$	[135]	$\text{PrO}_{2.000}$	232,9	[136]

При расчете теплот образования из своих данных авторы первой работы использовали данные Спеддинга и Флинна [125] по теплоте растворения металлического празеодима в HCl .

Энтальпию образования гексагональной Nd_2O_3 методом сжигания металлического неодима в калориметрической бомбе определили Мутман и Вейс [119]: $\Delta H_{298}^\circ = -434,5$ ккал/моль, Хюбер и Холли [140]: $\Delta H_{298}^\circ = -432,15 \pm 0,24$ ккал/моль и Спеддинг, Эбертс и Науман [141]: $\Delta H_{298}^\circ = -428,6$ ккал/моль. Фитцгibbon, Павоне и Холли [142] измерили энтальпию растворения Nd_2O_3 в 2,00-м. и 4,36-м. растворе HCl и получили $\Delta H_{\text{раств}} = -103,73 \pm \pm 0,15$ ккал/моль и $\Delta H_{\text{раств}} = -104,76 \pm 0,31$ ккал/моль соответственно. Используя последнюю величину и литературные данные по теплоте растворения металлического неодима в 4,36-м. растворе HCl , они рассчитали энтальпию образования $\Delta H_{298}^\circ = -431,95 \pm \pm 0,51$ ккал/моль. Яшвили и Гвелесиани [143] определили теплоту растворения Nd_2O_3 в HCl $\Delta H_{\text{раств}} = -103,9 \pm 0,5$ ккал/моль. Рассчитанное ими с использованием этой величины значение теплоты образования Nd_2O_3 $\Delta H_{298}^\circ = -426,1 \pm 0,3$ ккал/моль.

Энтальпию образования моноклинной Sm_2O_3 методом сжигания металлического самария в калориметрической бомбе определили Хюбер, Мэтьюс и Холли [144]: $\Delta H_{298}^\circ = -433,89 \pm 0,48$ ккал/моль

и Спеддинг, Эбертс и Науманн [141]: $\Delta H_{298}^\circ = -424,8$ ккал/моль. Гвелесиани и Яшвили [124] методом растворения в 1-н. HCl окисла и металла получили энтальпию образования $\Delta H_{298}^\circ = -437,9 \pm \pm 1,9$ ккал/моль. Для кубической Sm_2O_3 Гвелесиани и Яшвили [124] получили $\Delta H_{298}^\circ = -436,5$ ккал/моль, а Хюбер, Холли и Бейкер [90] оценили $\Delta H_{298}^\circ = -429,6$ ккал/моль.

Энтальпию образования моноклинной Eu_2O_3 методом сжигания металлического европия в калориметрической бомбе определили Хюбер, Фитцгibbon и Холли [145]: $\Delta H_{298}^\circ = -393,9 \pm 0,9$ ккал/моль. Эти авторы из разности в энтальпиях растворения моноклинного и кубического окисла в 6-м. HNO_3 определили для Eu_2O_3 (кубич.) $= \text{Eu}_2\text{O}_3$ (монокл.) $\Delta H_{298}^\circ = -4,3 \pm 0,6$ ккал/моль.

Используя эту величину и энтальпию образования моноклинной Eu_2O_3 , они получили энтальпию образования кубической Eu_2O_3 : $\Delta H_{298}^\circ = -389,6 \pm 1,1$ ккал/моль. Стюве [146] определил энтальпию растворения в 4,4-м. HCl Eu_2O_3 (кубич.) $\Delta H_{\text{раств}} = -96,92 \pm \pm 1,22$ ккал/моль и металлического европия $\Delta H_{\text{раств}} = -139,35 \pm \pm 0,6$ ккал/г-атом. Стаблфилд, Рутледж и Филлипс [147] определили энтальпию растворения металлического европия в 6-м. HCl $\Delta H_{\text{раств}} = -141,0 \pm 0,8$ ккал/г-атом. Хюбер, Холли и Бейкер [90], используя эти данные, рассчитали для энтальпии образования кубической Eu_2O_3 $\Delta H_{298}^\circ = -386,5$ ккал/моль.

Энтальпию образования одноокиси европия EuO методом сжигания смеси одноокиси EuO и окисла Eu_2O_3 состава $\text{EuO}_{1.02}$ в калориметрической бомбе определили Хюбер и Холли [148]: $\Delta H_{298}^\circ = -135,0 \pm 1,3$ ккал/моль. Значение $\Delta H_{298}^\circ = -145,2$ ккал/моль, рассчитанное из результатов исследования испарения EuO методом Кнудсена, менее надежно.

Энтальпию образования моноклинной Gd_2O_3 методом сжигания металлического гадолиния в калориметрической бомбе определили Хюбер и Холли [149]: $\Delta H_{298}^\circ = -433,94 \pm 0,86$ ккал/моль. Яшвили и Гвелесиани [143] определили теплоту растворения в HCl окисла Gd_2O_3 и металлического гадолиния $\Delta H_{\text{раств}} = -95,0 \pm 0,9$ ккал/моль и $\Delta H_{\text{раств}} = -166,0 \pm 0,4$ ккал/г-атом соответственно. Рассчитанное ими с использованием этих величин значение теплоты образования Gd_2O_3 $\Delta H_{298}^\circ = -436,5 \pm 0,43$ ккал/моль.

Энтальпию образования окислов тербия методом растворения в 6-м. HNO_3 определяли Фитцгibbon¹ и Стаблфилд, Эйк и Эйринг [150]. Их данные приведены в табл. 240.

Фитцгibbon¹ из этих данных вычислил для энтальпии образования Tb_2O_3 (кубич.): $\Delta H_{298}^\circ = -445,2 \pm 1,8$ ккал/моль, $\text{TbO}_{1.709}$ $\Delta H_{298}^\circ = -227,4 \pm 0,9$ ккал/моль, $\text{TbO}_{1.817}$ $\Delta H_{298}^\circ = -229,7 \pm \pm 0,9$ ккал/моль и TbO_2 $\Delta H_{298}^\circ = -232,0 \pm 0,7$ ккал/моль.

Энтальпию образования Dy_2O_3 методом сжигания металлического диспрозия в калориметрической бомбе определили Хюбер, Хэд и

¹ G. C. Fitzgibbon, цит. по [90].

Энтальпию образования гексагональной Ce_2O_3 определили Кузнецов, Резухина и Голубенко [137] и Ма [138]. Они измеряли теплоту сжигания Ce_2O_3 в калориметрической бомбе по реакции $\text{Ce}_2\text{O}_3 + 1/2\text{O}_2 = 2\text{CeO}_2$ и получили для этой реакции $\Delta H_{298}^\circ = -85,43 \pm 0,26$ ккал [137] и $\Delta H_{298}^\circ = -93,35 \pm 0,1$ ккал [138]. Эту реакцию равновесным методом изучали в работах [40–43, 139]. Кузнецов, Белый, Резухина и Герасимов [40] из данных по равновесному восстановлению окислов церия водородом и э. д. с. высокотемпературных гальванических ячеек получили $\Delta H_{1170}^\circ = -91,1$ ккал. Бивен и Кордис [41] из данных по равновесному восстановлению окисью углерода и водородом получили $\Delta H_{1353}^\circ = -93,2$ ккал.

Энтальпию образования окислов празеодима разного состава определяли калориметрически из теплот растворения в 6-н. HNO_3 Стаблфилд, Эйк и Эйринг [135] и Эйринг, Лор и Каннингем [136] (табл. 239).

Таблица 239
ЭНТАЛЬПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ОКИСЛОВ ПРАЗЕОДИМА

Окисел	$-\Delta H_{298}^\circ$, ккал/моль	Литературный источник	Окисел	$-\Delta H_{298}^\circ$, ккал/моль	Литературный источник
Pr_2O_3 (гексаг.)	$435,8 \pm 1,6$	[135]	$\text{PrO}_{1,804}$	$226,5 \pm 0,9$	[135]
Pr_2O_3 (кубич.)	$436,8 \pm 1,6$	[136]	$\text{PrO}_{1,833}$	$227,6 \pm 0,8$	[135]
$\text{PrO}_{1,717}$	$224,0 \pm 0,9$	[135]	$\text{PrO}_{2,000}$	232,9	[136]

При расчете теплот образования из своих данных авторы первой работы использовали данные Спеддинга и Флинна [125] по теплоте растворения металлического празеодима в HCl .

Энтальпию образования гексагональной Nd_2O_3 методом сжигания металлического неодима в калориметрической бомбе определили Мутман и Вейс [119]: $\Delta H_{298}^\circ = -434,5$ ккал/моль, Хюбер и Холли [140]: $\Delta H_{298}^\circ = -432,15 \pm 0,24$ ккал/моль и Спеддинг, Эбертс и Науман [141]: $\Delta H_{298}^\circ = -428,6$ ккал/моль. Фитцгibbon, Павоне и Холли [142] измерили энтальпию растворения Nd_2O_3 в 2,00-м. и 4,36-м. растворе HCl и получили $\Delta H_{\text{раств}} = -103,73 \pm 0,15$ ккал/моль и $\Delta H_{\text{раств}} = -104,76 \pm 0,31$ ккал/моль соответственно. Используя последнюю величину и литературные данные по теплоте растворения металлического неодима в 4,36-м. растворе HCl , они рассчитали энтальпию образования $\Delta H_{298}^\circ = -431,95 \pm 0,51$ ккал/моль. Яшвили и Гвелесиани [143] определили теплоту растворения Nd_2O_3 в HCl $\Delta H_{\text{раств}} = -103,9 \pm 0,5$ ккал/моль. Рассчитанное ими с использованием этой величины значение теплоты образования Nd_2O_3 $\Delta H_{298}^\circ = -426,1 \pm 0,3$ ккал/моль.

Энтальпию образования моноклинной Sm_2O_3 методом сжигания металлического самария в калориметрической бомбе определили Хюбер, Мэтьюс и Холли [144]: $\Delta H_{298}^\circ = -433,89 \pm 0,48$ ккал/моль

и Спеддинг, Эбертс и Науманн [141]: $\Delta H_{298}^\circ = -424,8$ ккал/моль. Гвелесиани и Яшвили [124] методом растворения в 1-н. HCl окисла и металла получили энтальпию образования $\Delta H_{298}^\circ = -437,9 \pm 1,9$ ккал/моль. Для кубической Sm_2O_3 Гвелесиани и Яшвили [124] получили $\Delta H_{298}^\circ = -436,5$ ккал/моль, а Хюбер, Холли и Бейкер [90] оценили $\Delta H_{298}^\circ = -429,6$ ккал/моль.

Энтальпию образования моноклинной Eu_2O_3 методом сжигания металлического европия в калориметрической бомбе определили Хюбер, Фитцгibbon и Холли [145]: $\Delta H_{298}^\circ = -393,9 \pm 0,9$ ккал/моль. Эти авторы из разности в энтальпиях растворения моноклинного и кубического окисла в 6-м. HNO_3 определили для Eu_2O_3 (кубич.) $= \text{Eu}_2\text{O}_3$ (монокл.) $\Delta H_{298}^\circ = -4,3 \pm 0,6$ ккал/моль.

Используя эту величину и энтальпию образования моноклинной Eu_2O_3 , они получили энтальпию образования кубической Eu_2O_3 : $\Delta H_{298}^\circ = -389,6 \pm 1,1$ ккал/моль. Стюве [146] определил энтальпию растворения в 4,4-м. HCl Eu_2O_3 (кубич.) $\Delta H_{\text{раств}} = -96,92 \pm 1,22$ ккал/моль и металлического европия $\Delta H_{\text{раств}} = -139,35 \pm 0,6$ ккал/г-атом. Стаблфилд, Рутледж и Филлипс [147] определили энтальпию растворения металлического европия в 6-м. HCl $\Delta H_{\text{раств}} = -141,0 \pm 0,8$ ккал/г-атом. Хюбер, Холли и Бейкер [90], используя эти данные, рассчитали для энтальпии образования кубической Eu_2O_3 $\Delta H_{298}^\circ = -386,5$ ккал/моль.

Энтальпию образования одноокиси европия EuO методом сжигания смеси одноокиси EuO и окисла Eu_2O_3 состава $\text{EuO}_{1,02}$ в калориметрической бомбе определили Хюбер и Холли [148]: $\Delta H_{298}^\circ = -135,0 \pm 1,3$ ккал/моль. Значение $\Delta H_{298}^\circ = -145,2$ ккал/моль, рассчитанное из результатов исследования испарения EuO методом Кнудсена, менее надежно.

Энтальпию образования моноклинной Gd_2O_3 методом сжигания металлического гадолиния в калориметрической бомбе определили Хюбер и Холли [149]: $\Delta H_{298}^\circ = -433,94 \pm 0,86$ ккал/моль. Яшвили и Гвелесиани [143] определили теплоту растворения в HCl окисла Gd_2O_3 и металлического гадолиния $\Delta H_{\text{раств}} = -95,0 \pm 0,9$ ккал/моль и $\Delta H_{\text{раств}} = -166,0 \pm 0,4$ ккал/г-атом соответственно. Рассчитанное ими с использованием этих величин значение теплоты образования Gd_2O_3 $\Delta H_{298}^\circ = -436,5 \pm 0,43$ ккал/моль.

Энтальпию образования окислов тербия методом растворения в 6-м. HNO_3 определяли Фитцгibbon¹ и Стаблфилд, Эйк и Эйринг [150]. Их данные приведены в табл. 240.

Фитцгibbon¹ из этих данных вычислил для энтальпии образования Tb_2O_3 (кубич.): $\Delta H_{298}^\circ = -445,2 \pm 1,8$ ккал/моль, $\text{TbO}_{1,709}$ $\Delta H_{298}^\circ = -227,4 \pm 0,9$ ккал/моль, $\text{TbO}_{1,817}$ $\Delta H_{298}^\circ = -229,7 \pm 0,9$ ккал/моль и TbO_2 $\Delta H_{298}^\circ = -232,0 \pm 0,7$ ккал/моль.

Энтальпию образования Dy_2O_3 методом сжигания металлического диспрозия в калориметрической бомбе определили Хюбер, Хэд и

¹ G. C. Fitzgibbon, цит. по [90].

Таблица 240

ТЕПЛОТА РАСТВОРЕНИЯ ОКИСЛОВ ТЕРБИЯ В 6-м. ННО.

Оксид	ΔH_{298}° , ккал/моль [150]	ΔH_{298}° , ккал/моль*	Оксид	ΔH_{298}° , ккал/моль [150]	ΔH_{298}° , ккал/моль*
TbO _{1.500}	-47,2±0,3	-46,9± ±0,6 **	TbO _{1.805}	-39,2±0,5	—
TbO _{1.510}	—	-46,7±0,6	TbO _{1.817}	—	-39,8±0,5
TbO _{1.709}	—	-42,2±0,5	TbO _{1.975}	—	-37,8±0,2
TbO _{1.710}	-42,2±0,5	—	TbO _{2.000}	—	-37,6± ±0,2 **

* G. C. Fitzgibbon, цит. по [90]. ** Экстраполировано.

Холли [151]. Продукт сжигания состоял из кубической и моноклинной форм в соотношении 1 : 1. Для получившейся смеси $\Delta H_{298}^\circ = -445,84 \pm 0,93$ ккал/моль Хюбер, Холли и Бейкер [90], оценив энтальпию перехода Dy₂O₃ из кубической в моноклинную $\Delta H_{пер}^\circ = 2000 \pm 1000$ кал/моль, рассчитали для кубической Dy₂O₃ $\Delta H_{298}^\circ = -446,8 \pm 1,1$ кал/моль.

Энтальпию образования кубических Ho₂O₃, Er₂O₃, Tm₂O₃, Yb₂O₃ и Lu₂O₃ методом сжигания металлов в калориметрической бомбе определили Хюбер, Хэд и Холли [151—155]: ΔH_{298}° (Ho₂O₃) = -449,55 ± 1,15 ккал/моль [152], ΔH_{298}° (Er₂O₃) = -453,59 ± ± 0,45 ккал/моль, ΔH_{298}° (Tm₂O₃) = -451,4 ± 1,4 ккал/моль [154], ΔH_{298}° (Yb₂O₃) = -433,68 ± 0,53 ккал/моль [151] и ΔH_{298}° (Lu₂O₃) = -448,9 ± 1,8 ккал/моль [155].

Сводка энтальпий образования окислов р. з. э. дана в таблице 241 по данным, собранным авторами работы [90].

Таблица 241

СТАНДАРТНЫЕ ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ ОКИСЛОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ, СКАНДИЯ И ИТТРИЯ [90]

Оксид	$-\Delta H_{298}^\circ$, ккал/моль	Оксид	$-\Delta H_{298}^\circ$, ккал/моль
Sc ₂ O ₃ (кубич.)	456,16±0,5	Gd ₂ O ₃ (монокл.)	433,94±0,87
Y ₂ O ₃ (кубич.) - 5,8	455,45±0,54	Tb ₂ O ₃ (кубич.)	445,6±1,8
La ₂ O ₃ (гексаг.) - 3,6	428,7±0,18	TbO _{1.709}	227,4±0,9
Ce ₂ O ₃ (гексаг.) - 3,9	430,9±3,8	TbO _{1.817}	229,7±0,8
CeO ₂	260,18±0,33	Dy ₂ O ₃ (кубич.)	446,8±1,1
Pr ₂ O ₃ (гексаг.) - 4,5	435,8±1,6	Ho ₂ O ₃ (кубич.)	449,5±1,15
Pr ₂ O ₃ (кубич.)	436,8±1,6	Er ₂ O ₃ (кубич.)	453,59±0,45
PrO _{1.833}	227,6±0,8	Tm ₂ O ₃ (кубич.)	451,4±1,4
Nd ₂ O ₃ (гексаг.) -	432,37±0,21	Yb ₂ O ₃ (кубич.)	433,68±0,53
Sm ₂ O ₃ (монокл.)	433,89±0,48	Lu ₂ O ₃ (кубич.)	448,9±1,8
Eu ₂ O ₃ (монокл.)	392,3±2,0		

Энтальпию образования окислов редкоземельных элементов при различных температурах рассчитали Хюбер, Холли и Бейкер [90]. Результаты их расчета приведены в табл. 242—261. В этих же таблицах приведены также значения энтропии и изобарно-изотермического потенциала образования.

Таблица 242

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ Sc₂O₃ (кубич.)

T, °K	$-\Delta H_f^\circ$, кал/моль	$-\Delta S_f^\circ$, кал/(моль·град)	$-\Delta G_f^\circ$, кал/моль
100	455 080±500	64,36±0,07	448 640±500
200	455 935±500	70,58±0,07	441 820±500
298,15	456 160±500	71,55±0,10	434 820±500
300	456 160±500	71,56±0,10	434 690±500
400	456 050±500	71,26±0,13	427 550±500
500	455 770±500	70,65±0,16	420 450±510
600	455 450±500	70,05±0,18	413 420±510
700	455 110±510	69,52±0,20	406 450±530
800	454 780±510	69,11±0,22	399 490±540
900	454 470±510	68,74±0,23	392 600±550
1000	454 190±520	68,44±0,24	385 750±570
1100	453 950±520	68,21±0,26	378 920±590
1200	453 760±530	68,04±0,27	372 110±620
1300	453 610±530	67,91±0,29	365 330±650
1400	453 510±540	67,84±0,32	358 530±700
1500	453 460±550	67,82±0,58	351 700±1000
1600	453 500±570	67,83±0,58	345 000±1100
1700	455 520±680	69,05±0,65	338 170±1300
1800	455 660±760	69,12±0,70	331 250±1500

Примечание. $\Delta H_0^\circ = -450 790 \pm 500$ кал/моль; $\Delta G_f^\circ = -456 370 - 4,35T \lg T + 83,6T$ кал/моль.

Таблица 243

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ Y₂O₃ (кубич.)

T, °K	$-\Delta H_f^\circ$, кал/моль	$-\Delta S_f^\circ$, кал/(моль·град)	$-\Delta G_f^\circ$, кал/моль
1	2	3	4
100	454 700±540	65,64±0,09	448 140±540
200	455 380±540	70,71±0,09	441 240±540
298,15	455 450±540	71,06±0,12	434 270±540

Продолжение табл. 243

1	2	3	4
300	455 450±540	71,06±0,12	434 130±540
400	455 200±540	70,36±0,13	427 060±540
500	454 900±540	69,58±0,15	420 110±540
600	454 500±540	68,87±0,16	413 180±550
700	454 100±550	68,31±0,20	406 280±570
800	453 700±550	67,82±0,21	399 440±580
900	453 400±550	67,45±0,24	392 700±590
1000	453 100±560	67,12±0,25	385 980±610
1100	452 800±560	66,85±0,27	379 260±630
1200	452 600±570	66,63±0,29	372 640±670
1300	452 300±570	66,43±0,30	365 940±690
1400	451 900±580	66,09±0,37	359 370±780
1500	451 700±580	65,96±0,40	352 760±830
1600	451 600±590	65,87±0,43	346 210±910
1700	451 400±590	65,85±0,48	339 460±1000
1800	453 800±610	67,15±0,56	332 930±1180
1900	459 600±670	70,32±0,63	325 990±1370
2000	459 800±720	70,46±0,67	318 880±1520

Примечание. $\Delta H_0^\circ = -450\ 360 \pm 540$ кал/моль; $\Delta G_f^\circ = -455\ 610 - 4,68T \lg T + 83,67T$ кал/моль.

Таблица 244
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ
 La_2O_3 (гексаг.)

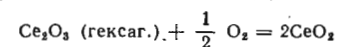
T, °K	$-\Delta H_f^\circ$, кал/моль	$-\Delta S_f^\circ$, кал/(моль·град)	$-\Delta G_f^\circ$, кал/моль
100	428 360±190	67,01±0,22	421 660±190
200	428 800±190	70,39±0,27	414 720±200
298,15	428 700±180	70,04±0,45	407 820±230
300	428 700±180	70,03±0,45	407 680±230
400	428 360±210	69,07±0,45	400 730±260
500	427 910±210	68,07±0,45	393 870±290
600	427 590±220	67,49±0,50	387 100±350
700	427 110±225	66,73±0,50	380 400±400
800	426 690±230	66,14±0,51	373 770±450
900	426 250±240	65,66±0,52	367 160±500
1000	425 880±250	65,26±0,53	360 620±560
1100	425 560±260	64,95±0,53	354 110±610
1200	429 840±270	68,59±0,54	347 530±670
1300	429 500±290	68,32±0,55	340 680±740
1400	429 130±290	68,05±0,55	333 860±790
1500	428 730±290	67,78±0,55	327 060±840

Примечание. $\Delta H_0^\circ = -424\ 020 \pm 190$ кал/моль; $\Delta G_f^\circ = -428\ 860 - 4,21T \lg T + 81,07T$ кал/моль.

Таблица 245
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ CeO_2

T, °K	$-\Delta H_f^\circ$, кал/моль	$-\Delta S_f^\circ$, кал/(моль·град)	$-\Delta G_f^\circ$, кал/моль
100	259 180±330	47,41±0,09	254 490±330
200	259 610±330	50,64±0,14	249 580±330
298,15	260 180±330	52,24±0,18	244 600±330
300	260 180±330	52,23±0,18	244 510±330
400	259 990±330	51,70±0,19	239 310±340
500	259 750±330	51,17±0,19	234 170±340
600	259 510±330	50,72±0,20	229 080±350
700	259 280±330	50,38±0,20	224 020±360
800	259 080±340	50,12±0,22	218 990±380
900	258 910±340	49,91±0,22	213 990±390
1000	258 770±340	49,76±0,23	209 010±410
1100	260 570±340	51,48±0,24	203 940±430
1200	260 440±350	51,37±0,24	198 800±450
1300	260 300±350	51,25±0,25	193 670±480
1400	260 140±350	51,13±0,25	188 560±500

Примечание. $\Delta H_0^\circ = -256\ 230 \pm 330$ кал/моль; $\Delta G_f^\circ = -259\ 610 + 50,7T$ кал/моль.

Таблица 246
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ РЕАКЦИИ

T, °K	$-\Delta H^\circ$, кал	$-\Delta S^\circ$, кал/град	$-\Delta G^\circ$, кал
100	88 800±3 800	26,66±0,50	86 100±3 800
200	89 300±3 800	30,00±0,50	83 300±3 800
298,15	89 500±3 800	30,96±0,50	80 300±3 800
300	89 500±3 800	30,96±0,50	80 200±3 800
400	89 700±3 800	31,54±0,54	77 100±3 800
500	89 900±3 800	32,09±0,62	73 900±3 800
600	90 200±3 800	32,55±0,70	70 700±3 800
700	90 500±3 800	32,97±0,84	67 400±3 800
800	90 700±3 800	33,33±0,92	64 000±3 900
900	91 000±3 800	33,7±1,0	60 700±3 900
1000	91 300±3 800	34,0±1,1	57 300±4 000
1100	91 600±3 800	34,3±1,2	53 900±4 000
1200	91 900±3 800	34,6±1,2	50 400±4 100
1300	92 200±3 800	34,8±1,3	47 000±4 200
1400	92 600±3 800	35,0±1,3	43 600±4 200

Примечание. $\Delta H_0^\circ = -87\ 230 \pm 3\ 800$ кал. $\Delta G_f^\circ = -88\ 680 + 6,02T \lg T + 13,3T$ кал.

Таблица 247

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ
Ce₂O₃ (гексаг.)

T, °K	$-\Delta H_f^\circ$ кал/моль	$-\Delta S_f^\circ$ кал/(моль·град)	$-\Delta G_f^\circ$ кал/моль
100	429 600±3 800	68,16±0,53	422 800±3 800
200	430 000±3 800	71,28±0,57	415 700±3 800
298,15	430 900±3 800	73,50±0,62	409 000±3 800
300	430 900±3 800	73,50±0,62	408 900±3 800
400	430 300±3 800	71,86±0,65	401 600±3 800
500	429 600±3 800	70,27±0,72	394 500±3 800
600	428 900±3 800	68,89±0,79	387 600±3 800
700	428 100±3 800	67,79±0,91	380 600±3 800
800	427 500±3 800	66,9±1,0	374 000±3 900
900	426 800±3 800	66,2±1,1	367 300±3 900
1000	426 300±3 800	65,4±1,2	360 900±4 000
1100	429 600±3 800	68,7±1,3	354 100±4 100
1200	429 000±3 800	68,2±1,3	347 200±4 100
1300	428 400±3 800	67,7±1,3	340 400±4 200
1400	427 700±3 800	67,2±1,3	333 600±4 200

Примечание. $\Delta H_0^\circ = -425 300 \pm 3 800$ кал/моль. $\Delta G_f^\circ = -430 470 - 5,85T \lg T + 87,5T$ кал/моль.

Таблица 248

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ
Pr₂O₃ (гексаг.)

T, °K	$-\Delta H_f^\circ$ кал/моль	$-\Delta S_f^\circ$ кал/(моль·град)	$-\Delta G_f^\circ$ кал/моль
298,15	435 800±1 600	70,5±1,0	414 800±1 600
300	435 800±1 600	70,5±1,0	414 600±1 600
400	435 300±1 600	69,0±1,0	407 700±1 600
500	434 700±1 600	67,7±1,0	400 800±1 700
600	434 100±1 600	66,6±1,0	394 100±1 700
700	433 600±1 600	65,8±1,0	387 500±1 700
800	433 100±1 600	65,2±1,0	380 900±1 800
900	432 700±1 600	65,3±1,0	373 900±1 800
1000	432 300±1 600	64,3±1,0	368 000±1 900
1100	433 500±1 600	65,4±1,0	361 600±1 900
1200	433 000±1 600	64,9±1,0	355 100±2 000
1300	436 000±1 600	67,4±1,0	348 400±2 100
1400	435 600±1 600	67,2±1,0	341 500±2 100

Примечание. $\Delta G_f^\circ = -436 020 - 6,75T \lg T + 88,5T$ кал/моль.

Таблица 249

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ PrO_{1,833}

T, °K	$-\Delta H_f^\circ$ кал/моль	$-\Delta S_f^\circ$ кал/(моль·град)	$-\Delta G_f^\circ$ кал/моль
298,15	227 600±800	43,2±0,5	214 700±800
300	227 600±800	43,3±0,5	214 600±800
400	227 300±800	42,3±0,5	210 400±800
500	226 900±800	41,4±0,5	206 200±850
600	226 400±800	40,7±0,5	202 000±850
700	226 000±800	40,0±0,5	198 000±850
800	225 100±800	38,8±0,5	194 100±900
900	224 500±800	38,0±0,5	190 300±900
1000	223 900±800	37,4±0,5	186 500±950
1100	223 900±800	37,5±0,5	182 600±950

Примечание. $\Delta G_f^\circ = -229 240 - 11,2T \lg T + 76,4T$ кал/моль.

Таблица 250

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ
Nd₂O₃ (гексаг.)

T, °K	$-\Delta H_f^\circ$ кал/моль	$-\Delta S_f^\circ$ кал/(моль·град)	$-\Delta G_f^\circ$ кал/моль
100	432 470±230	67,04±0,24	425 770±230
298,15	432 370±210	71,12±0,46	411 170±250
300	432 360±210	71,10±0,46	411 030±250
400	431 990±210	70,07±0,46	403 960±280
500	431 540±210	69,10±0,47	396 900±310
600	431 110±220	68,26±0,47	390 150±350
700	430 700±230	67,63±0,48	383 360±390
800	430 330±230	67,16±0,48	376 600±430
900	430 020±240	66,80±0,51	369 900±510
1000	429 770±250	66,55±0,52	363 220±560
1100	429 630±270	66,40±0,52	356 590±610
1200	430 920±280	67,53±0,53	349 890±680
1300	434 110±320	69,96±0,56	343 160±760
1400	433 860±350	69,81±0,57	336 130±830
1500	433 790±370	69,75±0,57	329 160±880

Примечание. $\Delta H_0^\circ = -427 520 \pm 230$ кал/моль; $\Delta G_f^\circ = -433 040 - 5,81T \lg T + 87,4T$ кал/моль.

Таблица 251

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ
 Sm_2O_3 (монокл.)

$T, ^\circ\text{K}$	$-\Delta H_f^\circ$, кал/моль	$-\Delta S_f^\circ$, кал/(моль·град)	$-\Delta G_f^\circ$, кал/моль
100	433 570±480	67,54±0,32	426 820±480
200	434 030±480	71,18±0,33	419 790±480
298,15	433 890±480	70,65±0,35	412 820±490
300	433 880±480	70,66±0,35	412 680±490
400	433 590±480	69,82±0,35	405 660±500
500	433 360±480	69,30±0,36	398 710±510
600	433 180±480	68,95±0,37	391 810±530
700	433 040±490	68,73±0,39	384 920±560
800	432 910±490	68,57±0,40	378 050±580
900	432 810±500	69,04±0,41	370 670±620
1000	432 740±500	68,36±0,44	364 380±670
1100	432 660±510	68,30±0,45	357 540±710
1200	433 940±560	69,38±0,52	350 680±840
1300	433 770±580	69,23±0,55	343 800±920
1400	438 050±620	72,41±0,60	336 700±1 080
1500	438 480±660	72,71±0,61	329 400±1 120

Примечание. $\Delta H_0^\circ = -429\,080 \pm 480$ кал/моль; $\Delta G_f^\circ = -433\,890 - 1,75T \lg T + 74,9T$ кал/моль.

Таблица 252

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ
 Eu_2O_3 (монокл.)

$T, ^\circ\text{K}$	$-\Delta H_f^\circ$, кал/моль	$-\Delta S_f^\circ$, кал/(моль·град)	$-\Delta G_f^\circ$, кал/моль
298,15	393 300±2 000	76,0±2	369 600±2 100
300	392 300±2 000	76,0±2	369 500±2 100
400	391 700±2 000	74,2±2	362 000±2 100
500	391 000±2 000	72,7±2	354 600±2 200
600	390 300±2 000	71,5±2	347 400±2 300
700	389 600±2 000	70,4±2	340 300±2 400
800	388 900±2 000	69,5±2	333 300±2 600
900	388 200±2 000	69,3±2	325 800±2 700
1000	387 700±2 000	68,1±2	319 600±2 800
1100	391 700±2 000	71,8±2	312 700±3 000
1200	391 200±2 000	71,3±2	305 600±3 100
1300	390 600±2 000	70,8±2	298 600±3 300
1400	390 100±2 000	70,5±2	291 400±3 400

Примечание. $\Delta G_f^\circ = -393\,050 - 9,64T \lg T + 103T$ кал/моль.

Таблица 253

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ
 Gd_2O_3 (монокл.)

$T, ^\circ\text{K}$	$-\Delta H_f^\circ$, кал/моль	$-\Delta S_f^\circ$, кал/(моль·град)	$-\Delta G_f^\circ$, кал/моль
298,15	433 940±870	68,3±1,7	413 400±1 000
300	433 940±870	68,3±1,7	413 400±1 000
400	434 000±880	68,4±1,7	406 500±1 100
500	433 730±900	67,9±1,7	399 700±1 200
600	433 420±890	67,4±1,7	392 900±1 350
700	433 090±890	66,8±1,7	386 200±1 500
800	432 770±890	65,4±1,7	379 500±1 600
900	432 460±880	66,1±1,7	372 900±1 750
1000	432 190±880	65,8±1,7	366 300±1 900
1100	431 950±890	65,5±1,7	359 700±2 050
1200	431 730±890	65,3±1,7	353 100±2 200
1300	431 570±890	65,2±1,7	346 600±2 400
1400	431 410±900	65,1±1,7	340 100±2 500
1500	431 300±920	65,0±1,7	333 500±2 700
1600	437 630±990	69,1±1,7	327 000±2 900
1700	437 400±1 000	68,9±1,7	320 100±3 100
1800	437 200±1 100	68,8±1,7	313 200±3 200
1900	437 000±1 200	68,7±1,7	306 300±3 400
2000	436 700±1 300	68,6±1,7	299 500±3 600

Примечание. $\Delta H_0^\circ = -428\,250 \pm 870$ кал/моль; $\Delta G_f^\circ = -433\,240 - 0,61T \lg T + 68,7T$ кал/моль.

Таблица 254

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ
 Tb_2O_3 (кубич.)

$T, ^\circ\text{K}$	$-\Delta H_f^\circ$, кал/моль	$-\Delta S_f^\circ$, кал/(моль·град)	$-\Delta G_f^\circ$, кал/моль
1	2	3	4
298,15	445 600±1 800	71,0±1,0	424 400±1 800
300	445 600±1 800	71,0±1,0	424 300±1 800
400	445 100±1 800	69,5±1,0	417 300±1 800
500	444 500±1 800	68,4±1,0	410 300±1 900
600	444 000±1 800	67,3±1,0	403 600±1 900
700	443 500±1 800	66,6±1,0	396 900±1 900
800	443 000±1 800	66,0±1,0	390 200±2 000
900	442 500±1 800	65,4±1,0	383 600±2 000
1000	442 100±1 800	64,9±1,0	377 200±2 100
1100	441 700±1 800	64,5±1,0	370 800±2 100

Продолжение табл. 254

1	2	3	4
1200	441 300±1 800	64,2±1,0	364 300±2 200
1300	441 000±1 800	63,9±1,0	357 900±2 200
1400	440 700±1 800	63,7±1,0	351 500±2 300
1500	440 500±1 800	63,6±1,0	345 100±2 300
1600	442 300±1 800	64,7±1,0	338 800±2 400
1700	447 100±1 800	67,6±1,0	332 200±2 500
1800	446 800±1 800	67,5±1,0	325 300±2 500

Примечание. $\Delta G_f^\circ = -445\,930 - 7,70T \lg T + 92T$ кал/моль.

Таблица 255

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ $\text{TbO}_{1,709}$

T, °K	$-\Delta H_f^\circ$ кал/моль	$-\Delta S_f^\circ$ кал/(моль·град)	$-\Delta G_f^\circ$ кал/моль
298,15	227 400±900	40,3±0,5	215 400±900
300	227 400±900	40,3±0,5	215 300±900
400	227 200±900	39,8±0,5	211 300±900
500	226 900±900	39,2±0,5	207 300±900
600	226 700±900	38,7±0,5	203 500±950
700	226 400±900	38,2±0,5	199 700±1 000
800	226 100±900	38,0±0,5	195 700±1 000
900	225 800±900	37,5±0,5	192 100±1 000
1000	225 400±900	37,1±0,5	188 300±1 000

Примечание. $\Delta G_f^\circ = -228\,300 - 6,24T \lg T + 58,7T$ кал/моль.

Таблица 256

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ Dy_2O_3 (кубич.)

T, °K	$-\Delta H_f^\circ$ кал/моль	$-\Delta S_f^\circ$ кал/(моль·град)	$-\Delta G_f^\circ$ кал/моль
1	2	3	4
100	446 500±1 100	66,10±0,27	439 800±1 100
200	447 000±1 100	74,18±0,30	432 200±1 100
298,15	446 800±1 100	73,50±0,31	424 900±1 100
300	446 800±1 100	73,48±0,31	424 800±1 100

Продолжение табл. 256

1	2	3	4
400	446 300±1 100	72,10±0,33	417 500±1 100
500	445 800±1 100	70,82±0,34	410 300±1 100
600	445 200±1 100	69,74±0,35	403 300±1 100
700	444 600±1 100	68,83±0,35	396 400±1 100
800	444 000±1 100	68,10±0,36	389 600±1 100
900	443 500±1 100	67,50±0,37	382 800±1 100
1000	443 000±1 100	67,00±0,39	376 000±1 200
1100	442 700±1 100	66,62±0,40	369 400±1 200
1200	442 300±1 100	66,34±0,41	362 700±1 200
1300	442 100±1 100	66,15±0,42	356 100±1 200
1400	442 000±1 100	66,07±0,43	349 500±1 300
1500	442 000±1 100	66,04±0,46	342 900±1 300
1600	441 800±1 100	65,98±0,48	336 300±1 300
1700	448 900±1 200	70,15±0,48	329 600±1 500
1800	449 200±1 200	70,34±0,51	322 600±1 500
1900	449 600±1 200	70,54±0,54	315 600±1 600
2000	449 900±1 300	70,73±0,56	308 500±1 700

Примечание. $\Delta H_0^\circ = -441\,400 \pm 1\,100$ кал/моль; $\Delta G_f^\circ = -447\,610 - 8,65T \lg T + 97,5T$ кал/моль.

Таблица 257

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ Ho_2O_3 (кубич.)

T, °K	$-\Delta H_f^\circ$ кал/моль	$-\Delta S_f^\circ$ кал/(моль·град)	$-\Delta G_f^\circ$ кал/моль
1	2	3	4
100	449 200±1 150	67,70±0,54	442 400±1 150
200	449 800±1 150	72,90±0,55	435 200±1 150
298,15	449 500±1 150	71,90±0,55	428 100±1 150
300	449 500±1 150	71,86±0,55	428 000±1 150
400	449 100±1 150	70,51±0,57	420 900±1 150
500	448 600±1 150	69,46±0,58	413 900±1 200
600	448 100±1 150	68,63±0,59	407 000±1 200
700	447 700±1 150	67,94±0,59	400 100±1 200
800	447 300±1 150	67,40±0,59	393 400±1 200
900	446 900±1 150	66,94±0,59	386 600±1 300
1000	446 500±1 150	66,56±0,60	380 000±1 300
1100	446 200±1 150	66,25±0,61	373 300±1 300
1200	446 000±1 150	66,03±0,61	366 700±1 400
1300	445 800±1 150	65,88±0,62	360 100±1 400
1400	445 700±1 150	65,82±0,63	353 600±1 400
1500	445 800±1 200	65,88±0,65	347 000±1 500

Продолжение табл. 257

1	2	3	4
1600	446 100±1 200	66,04±0,66	340 400±1 600
1700	446 500±1 200	66,94±0,69	332 700±1 700
1800	454 400±1 300	70,88±0,74	326 800±1 800
Примечание. $\Delta H_f^\circ = -444\,510 \pm 1\,150$ кал/моль; $\Delta G_f^\circ = -449\,960 - 6,33T \ln T + 89,0T$ кал/моль.			

Таблица 258

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ
Er₂O₃ (кубич.)

T, °K	$-\Delta H_f^\circ$, кал/моль	$-\Delta S_f^\circ$, кал/(моль·град)	$-\Delta G_f^\circ$, кал/моль
100	453 110±450	67,90±0,41	446 320±450
200	453 630±450	71,94±0,42	439 240±460
298,15	453 590±450	71,86±0,44	432 160±470
300	453 580±450	71,86±0,44	432 020±470
400	453 310±450	71,07±0,45	424 880±480
500	452 920±450	70,16±0,45	417 840±500
600	452 520±450	69,43±0,45	410 870±520
700	452 120±460	68,81±0,46	403 950±560
800	451 730±460	68,32±0,48	397 080±600
900	451 370±470	67,90±0,49	390 260±640
1000	451 010±470	67,50±0,50	383 510±690
1100	450 670±480	67,28±0,51	376 660±740
1200	450 460±490	66,99±0,51	370 070±790
1300	450 210±490	66,83±0,52	363 330±840
1400	450 020±510	66,67±0,54	356 680±910
1500	449 830±540	66,51±0,57	350 100±1 000
1600	449 820±560	66,48±0,58	343 400±1 100
1700	449 750±640	66,46±0,63	336 800±1 200
1800	459 280±880	71,76±0,72	330 100±1 600
1900	459 720±940	71,98±0,75	323 000±1 700
Примечание. $\Delta H_f^\circ = -448\,620 \pm 450$ кал/моль. $\Delta G_f^\circ = -453\,800 - 5,14T \lg T + 86,7T$ кал/моль.			

Таблица 259

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ
Tm₂O₃ (кубич.)

T, °K	$-\Delta H_f^\circ$, кал/моль	$-\Delta S_f^\circ$, кал/(моль·град)	$-\Delta G_f^\circ$, кал/моль
298,15	451 400±1 400	72,4±1,0	429 800±1 400
300	451 400±1 400	72,3±1,0	429 700±1 400
400	450 900±1 400	71,0±1,0	422 500±1 500
500	450 400±1 400	69,9±1,0	415 400±1 500
600	449 900±1 400	69,0±1,0	408 500±1 500
700	449 400±1 400	69,0±1,0	401 700±1 600
800	448 900±1 400	67,5±1,0	394 900±1 600
900	448 400±1 400	66,9±1,0	388 200±1 700
1000	448 000±1 400	66,5±1,0	381 500±1 700
1100	447 600±1 400	66,1±1,0	374 900±1 800
1200	447 200±1 400	65,8±1,0	368 200±1 800
1300	446 900±1 400	65,5±1,0	361 800±1 900
1400	446 600±1 400	65,2±1,0	355 300±2 000
1500	446 300±1 400	65,0±1,0	348 800±2 000
1600	446 000±1 400	64,9±1,0	342 200±2 100
1700	445 500±1 400	64,6±1,0	335 700±2 200
1800	445 300±1 500	64,4±1,0	329 400±2 300
1900	453 400±1 600	68,9±1,0	322 500±2 500
Примечание. $\Delta G_f^\circ = -452\,300 - 9,40T \lg T + 99,0T$ кал/моль.			

Таблица 260

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ
Yb₂O₃ (кубич.)

T, °K	$-\Delta H_f^\circ$, кал/моль	$-\Delta S_f^\circ$, кал/(моль·град)	$-\Delta G_f^\circ$, кал/моль
1	2	3	4
100	433 390±530	67,19±0,28	426 670±530
200	433 900±530	71,18±0,30	419 670±530
298,15	433 680±530	70,32±0,30	412 710±540
300	433 670±530	70,30±0,30	412 580±540
400	433 180±530	68,90±0,31	405 620±540
500	432 700±540	67,82±0,32	398 790±560
600	432 240±540	66,99±0,33	392 050±580
700	431 730±550	66,21±0,34	385 380±600
800	431 280±560	65,60±0,35	378 800±630
900	430 860±580	65,10±0,36	372 270±670
1000	430 450±600	64,68±0,37	365 770±700

Продолжение табл. 260

1	2	3	4
1100	434 680±620	68,59±0,39	359 230±750
1200	434 580±650	68,44±0,42	352 450±820
1300	434 410±680	68,32±0,46	345 590±910
Примечание. $\Delta H_0^\circ = -428\,930 \pm 530$ кал/моль; $\Delta G_f^\circ = -434\,130 - 6,21T \lg T + 87,2T$ кал/моль.			

Таблица 261

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ
Lu₂O₃ (кубич.)

T, °K	$-\Delta H_f^\circ$, кал/моль	$-\Delta S_f^\circ$, кал/(моль·град)	$-\Delta G_f^\circ$, кал/моль
298,15	448 900±1 800	71,9±1,0	427 500±1 800
300	448 900±1 800	71,9±1,0	427 300±1 800
400	448 800±1 800	71,6±1,0	420 200±1 900
500	448 500±1 800	70,9±1,1	413 000±1 900
600	448 000±1 800	70,0±1,1	406 000±1 900
700	447 600±1 800	69,3±1,1	399 100±2 000
800	447 100±1 800	68,8±1,1	392 100±2 000
900	446 700±1 800	68,3±1,1	385 200±2 100
1000	446 300±1 800	67,9±1,1	378 400±2 100
1100	445 900±1 800	67,5±1,1	371 700±2 200
1200	445 600±1 800	67,2±1,1	365 000±2 200
1300	445 400±1 800	67,0±1,1	358 300±2 300
1400	445 200±1 800	66,9±1,1	351 600±2 400
1500	445 200±1 800	66,9±1,1	344 800±2 500
1600	445 200±1 800	66,9±1,2	338 200±2 600
1700	445 400±1 900	66,9±1,2	331 600±2 700
1800	445 600±1 900	67,1±1,2	324 900±2 800
1900	446 100±1 900	67,4±1,2	318 000±2 900
Примечание. $\Delta G_f^\circ = -449\,800 - 7,47T \lg T + 93,8T$ кал/моль.			

Глава IV

СУЛЬФИДЫ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

§ 15. КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА, АЛЛОТРОПИЯ, ПЛОТНОСТЬ, ТЕМПЕРАТУРА ПЛАВЛЕНИЯ

Аллотропия. Для многих сульфидов редкоземельных элементов обнаружены полиморфные превращения структур. Приблизженные температурные границы преимущественного существования их модификаций, по данным Пикона [1], приведены в табл. 262.

Таблица 262

ПОЛИМОРФИЗМ СУЛЬФИДОВ Р. З. Э. И ИТТРИЯ

Температура, °C	Кристаллическая модификация							
	La ₂ S ₃	Ce ₂ S ₃	Pr ₂ S ₃	Nd ₂ S ₃	Sm ₂ S ₃	Gd ₂ S ₃	Dy ₂ S ₃	Y ₂ S ₃
1500	γ	γ	γ	γ	γ	γ	—	δ
1400	γ	β	γ	γ	γ	γ	—	—
1300	β	β	β	β	γ	γ	—	—
1100	β	α	β	α + β	α + γ	γ	δ	—
1000	β	α	α + β	α	α	α + γ	α + δ	—
850	β	α	α	α	α	α	α	—
800	β	α	α	α	α	α	α	—
650	β	α	α	α	α	α	α	—

Более точные интервалы температур существования различных форм представлены в табл. 263.

Таблица 263

ПОЛИМОРФИЗМ СУЛЬФИДОВ Р. З. Э.

Сульфид	Модификация	Температурный интервал, °C	Литературный источник
1	2	3	4
La ₂ S ₃	β	650—1300 (±100)	[2, 3]
	γ	1300 (±100)—2095	
Ce ₂ S ₃	α	До 1050±50	[4]
	β	1150 (±50)—1450 (±50)	
	γ	1450 (±50)—T _m	

Продолжение табл. 263

1	2	3	4
Pr ₂ S ₃	α	До 925 (± 75)	[5]
	β	925 (± 75)—1300 (± 200)	
	γ	1300 (± 200)—1795	
Nd ₂ S ₃	α	До 1050 (± 50)	[5]
	β	1050 (± 50)—1300 (± 200)	
	γ	Выше 1300 (± 200)	
Gd ₂ S ₃	α	До 950 ± 150	[5]
	γ	950 (± 150)—1885	
	δ	До 950 ± 150	
Dy ₂ S ₃	α	950 (± 150)—1470	[5]
	δ	Выше 1470	
	γ		

Кристаллическая структура. Кристаллическая структура сульфидов р. з. э. наиболее полно изучалась рентгенографически. Большинство сульфидов р. з. э. имеют кубическую структуру типа NaCl либо типа Th₃P₄. [6—12]. Особенности их кристаллических структур обсуждались в работах [13—16] и др. Параметры кристаллических решеток сульфидов р. з. э. приведены в табл. 264.

Таблица 264

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА СУЛЬФИДОВ Р. З. Э.,
СКАНДИЯ И ИТРИЯ

Сульфид	Кристаллическая структура	Периоды решетки, Å			Литературный источник
		a	b	c	
1	2	3	4	5	6
LaS	Г. ц. к. типа NaCl	5,854 $\pm 0,003$	—	—	[9, 17, 18]
		5,788	—	—	[20, 22]
		5,840	—	—	[21]
La ₃ S ₄	О. ц. к. типа Th ₃ P ₄	8,730	—	—	[3, 23]
		8,748	—	—	[23]
γ -La ₂ S ₃	О. ц. к. типа Th ₃ P ₄	8,731	—	—	[2, 3]
		8,706 $\pm 0,001$	—	—	[24]
		8,723	—	—	[6]
LaS ₂	Кубич.	8,20	—	—	[2, 12]
CeS	Г. ц. к. типа NaCl	5,763	—	—	[25]
		5,777	—	—	[18]
		5,76	—	—	[26, 27]
		5,778	—	—	[6]
		5,765	—	—	[28]

Продолжение табл. 264

1	2	3	4	5	6
Ce ₃ S ₄	О. ц. к. типа Th ₃ P ₄	8,606	—	—	[29]
		8,625	—	—	[3]
		8,623	—	—	[6]
		8,626	—	—	[23]
		8,6722	—	—	[30]
γ -Ce ₂ S ₃	О. ц. к. типа Th ₃ P ₄	8,618	—	—	[29]
		8,630	—	—	[3]
		8,626	—	—	[4]
		8,617	—	—	[22]
		8,6347	—	—	[30]
		8,635	—	—	[6]
		8,618	—	—	[27]
CeS ₂	Гексаг.	—	—	—	[11]
	Кубич.	8,12	—	—	[2, 4, 12]
PrS	Г. ц. к. типа NaCl	8,08	—	—	[31]
		5,723 $\pm 0,003$	—	—	[32]
		5,739	—	—	[17, 18]
		5,747	—	—	[20, 22]
		5,727	—	—	[33]
P ₃₉ S ₄	О. ц. к. типа Th ₃ P ₄	8,589	—	—	[3]
		8,594	—	—	[23]
		8,611	—	—	[23]
γ -Pr ₂ S ₃	О. ц. к. типа Th ₃ P ₄	8,592	—	—	[3]
		8,594	—	—	[12]
		8,611	—	—	[23]
PrS ₂	Кубич. типа LaS ₂	8,08	—	—	[2, 12]
NdS	Г. ц. к. типа NaCl	5,691 $\pm 0,001$	—	—	[20, 22, 32]
γ -Nd ₂ S ₃	О. ц. к. типа Th ₃ P ₄	8,527	—	—	[3, 2]
		8,699	—	—	[23]
NdS ₂	Кубич. типа LaS ₂	8,04	—	—	[2, 12]
SmS	Г. ц. к. типа NaCl	5,970 $\pm 0,003$	—	—	[17, 18, 34]
		5,967	—	—	[33]
		5,863	—	—	[22]
Sm ₃ S ₄	О. ц. к., изотипная с Th ₃ P ₄	8,556	—	—	[3, 23]
		8,563	—	—	[23]
γ -Sm ₂ S ₃	О. ц. к. типа Th ₃ P ₄	8,448	—	—	[2, 3, 23, 33]
		8,465	—	—	[23]
SmS ₂	Кубич. типа LaS ₂	7,87	—	—	[33]
		7,96	—	—	[2, 12]
EuS	Г. ц. к. типа NaCl	5,970 $\pm 0,002$	—	—	[35]
		5,968 $\pm 0,001$	—	—	[36]
		5,969	—	—	[18]
		5,957 $\pm 0,002$	—	—	[37]

Продолжение табл. 264

1	2	3	4	5	6
Eu_2S_4	О. ц. к. типа Th_3P_4	$8,537 \pm 0,005$	—	—	[3, 35]
$\gamma\text{-Eu}_2\text{S}_3$		$8,415 \pm 0,008$	—	—	[11]
$\text{Eu}_2\text{S}_{3,81}$	Тетраг. Г. ц. к. типа NaCl	7,86 5,574 5,563	— — —	8,03 — —	[12, 35] [38] [17, 18]
$\gamma\text{-Gd}_2\text{S}_3$	О. ц. к. типа Th_3P_4	8,387	—	—	[3, 38]
GdS_2	Тетраг.	7,85 7,83	— —	7,97 7,96	[38] [12]
TbS	Г. ц. к. типа NaCl	$5,516 \pm 0,002$ 5,517	— —	— —	[39] [17]
DyS	Г. ц. к. типа NaCl	5,490	—	—	[17, 40]
Dy_5S_7	Монокл.	12,84	3,81	11,61 ($\beta = 74^\circ$)	[38]
$\delta\text{-Dy}_2\text{S}_3$	»	17,57	4,02	10,17 ($\beta = 81^\circ 17'$)	[3, 38]
$\gamma\text{-Dy}_2\text{S}_3$	О. ц. к. типа Th_3P_4	8,292	—	—	[3, 38]
DyS_2	Тетраг.	7,69	—	7,85	[12, 38]
HoS	Г. ц. к. типа NaCl	5,465	—	—	[17, 41]
ErS	То же	$5,432 \pm 0,002$	—	—	[17, 38, 42]
$\text{ErS}_{1,18}$	Кубич.	5,452	—	—	[12]
Er_5S_7	Монокл.	12,63	3,77	11,47 ($\beta = 74^\circ$)	[38]
Er_2S_3	»	10,07	4,00	17,33 ($\beta = 81^\circ 10'$)	[3, 38]
TmS	Г. ц. к. типа NaCl	5,412	—	—	[17]
YbS	То же	5,658	—	—	[30]
$\text{YbS}_{1,13}$	»	5,673	—	—	[45, 46]
$\text{YbS}_{1,15}$	»	5,668 5,677	— —	— —	[45] [17]
Yb_3S_4	Ромбич.	12,81	12,97	3,83	[46]
$\text{YbS}_{1,48}$	»	12,69	12,87	3,82	[47]
Yb_2S_3	Гексаг.	6,784	—	18,29	[46, 3]
Yb_2S_3	Ромбич.	6,78	9,95	3,61	[45]
Sc_2S_3	Изоструктурная с Er_2S_3	—	—	—	[10, 11]
	Г. ц. тетраг. типа $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$	10,39	—	31,17	[44]
	Кубич. субячейка	2,596	—	—	[2]

Продолжение табл. 264

1	2	3	4	5	6
YS	Г. ц. к. типа NaCl	$5,466 \div 5,495$ 5,493	— —	— —	[43] [17]
Y_5S_7	Монокл.	12,67	3,81	11,45 ($\beta = 74^\circ$)	[4]
Y_2S_3	»	17,47	4,02	10,17 ($\beta = 81^\circ 10'$)	[3]
YS_2	Тетраг.	7,71	—	7,89	[2, 4]

Плотность. Плотность ряда сульфидов р. з. э., скандия и иттрия определяли многие авторы из рентгеновских данных и пикнометрическим методом. В большинстве случаев были получены близкие значения плотности (табл. 265).

Таблица 265

ПЛОТНОСТЬ СУЛЬФИДОВ Р. З. Э., СКАНДИЯ И ИТТРИЯ

Сульфид	d, г/см ³ .	
	рентгеновская	пикнометрическая
1	2	3
LaS	5,86 [12, 20, 30, 32] 5,36 [48]	5,75 [12, 32] 5,70 [20]
La_3S_4	5,44 [21, 30]	5,34 [23]
$\gamma\text{-La}_2\text{S}_3$	4,98 [23, 30] 5,01 [16, 49]	4,90 [10] 4,93 [16, 23, 49] 4,997 [50]
LaS_2	4,77 [30, 51]	—
CeS	5,98 [30, 43] 5,96 [29] 5,93 [6]	5,88 [12, 32, 43] — —
Ce_3S_4	5,675 [30] 5,67 [6, 23] 5,72 [29]	5,51 [23] — —
$\gamma\text{-Ce}_2\text{S}_3$	5,25 [30] 5,19 [6]	5,25 [29] —
CeS_2	5,07 [4, 30]	4,96 [4]
PrS	6,08 [12, 32, 20]	—
Pr_3S_4	5,77 [23, 30]	5,57 [23]
$\gamma\text{-Pr}_2\text{S}_3$	5,27 [23, 30]	5,27 [23] 2,23 [23]

Продолжение табл. 265

1	2	3
PrS ₂	5,11 [30]	—
NdS	6,36 [12, 20, 30, 32]	6,24 [12, 20, 32]
Nd ₃ S ₄	6,02 [23, 30]	5,91 [23]
γ-Nd ₂ S ₃	5,50 [16, 23, 30, 49]	5,49 [16, 23, 49]
	—	5,39 [50]
SmS	6,01 [20, 30]	5,64 [12, 20, 32]
Sm ₃ S ₄	6,14 [23, 30]	6,11 [23]
γ-Sm ₂ S ₃	5,83 [16, 30, 49, 52]	5,82 [33]
	—	5,87 [16, 49, 52]
	—	5,73 [50]
EuS	5,75 [12, 30, 32, 53]	5,71 [12, 32, 53]
Eu ₃ S ₄	6,27 [20, 53]	6,26 [53]
Eu ₂ S _{3,81}	5,70 [53]	5,70 [53]
γ-Gd ₂ S ₃	6,15 [6, 16, 30, 38, 49]	6,06 [6, 16, 38, 49]
GdS ₂	5,98 [30, 38]	5,90 [38]
Dy ₅ S ₇	6,35 [30, 38]	6,14 [38]
	—	5,97 [38]
α-Dy ₂ S ₃	—	6,08 [33]
γ-Dy ₂ S ₃	6,54 [54]	6,48 [54]
δ-Dy ₂ S ₃	5,91 [54]	5,75 [54]
DyS ₂	6,48 [38]	6,11 [38]
	7,81 [55]	—
ErS	6,75 [30]	—
ErS _{1,18}	7,10 [12]	6,75 [12]
Er ₅ S ₇	6,72 [38]	6,39 [38]
	6,21 [38]	—
Er ₂ S ₃	6,21 [30]	6,07 [38]
Yb ₂ S ₃	6,02 [30, 45]	—
Sc ₂ S ₃	2,89 [30]	—
YS	4,92 [30, 43]	4,51 [43]
Y ₅ S ₇	4,18 [4, 30]	4,10 [4]
Y ₂ S ₃	3,87 [12]	3,87 [10, 12]
YS ₂	4,35 [4, 30]	4,25 [4]

Коэффициент термического расширения некоторых сульфидов (полуторные и моносulfиды лантана, церия, празеодима и неодима) при 20—1000° С определен в работе [83].

Дудник с сотрудниками [57] изучал зависимость от температуры относительного удлинения кристаллов EuS и Sm₂O₃ при температурах от комнатной до 800° К. Погрешность измерений, проводившихся на кварцевом dilatометре, составляла 1,5—2%. Весовой состав изученных образцов контролировали химическим анализом. В табл. 266 приведены данные разных авторов по коэффициентам теплового расширения некоторых сульфидов р. з. м.

Таблица 266

КОЭФФИЦИЕНТ ТЕРМИЧЕСКОГО РАСШИРЕНИЯ СУЛЬФИДОВ Р. З. Э.
[16, 56, 57, 83, 59]

Сульфид	$\alpha \cdot 10^6$, град. ⁻¹	Сульфид	$\alpha \cdot 10^6$, град. ⁻¹
LaS	11,69 ± 0,27	Ce ₂ S ₃	9,98
La ₂ S ₃	9,90 ± 0,67	PrS	14,30 ± 0,2
CeS	12,37 ± 0,12	Pr ₂ S ₃	11,28 ± 0,4
CeS	9,8	NdS	15,35 ± 0,34
Ce ₃ S ₄	13,2	Nd ₂ S ₃	12,90 ± 0,50
Ce ₂ S ₃	10,45 ± 0,67	Sm ₂ S ₃	11,4
Ce ₂ S ₃	13,2	EuS	14,2

Температура плавления. Имеющиеся сведения по температурам плавления сульфидов р. з. э. и иттрия, дающие представление об их термической устойчивости, представлены в табл. 267.

Таблица 267

ТЕМПЕРАТУРА ПЛАВЛЕНИЯ СУЛЬФИДОВ Р. З. Э. И ИТРИЯ

Сульфид	t_m , °C	Литературный источник
1	2	3
LaS	2327 ± 20 ~2200 1970 2027	[9] [3, 11, 35, 47] [12, 30, 33, 51] *1 [16] *2
La ₂ S ₃	2100	[1, 3, 30, 35, 47]
γ-La ₂ S ₃	2095 ± 30 2070 2100—2150 1915 2357 2080	[2, 3, 11, 60] — *1 [27, 30, 50] [1] [16] [3, 35, 47]
β-La ₂ S ₃	1915	[3, 35, 47]
LaS ₂	1650 (плавится с диссоциацией)	[2, 30] *1

Продолжение табл. 267

1	2	3
CeS	2450±100 1917 2200	[27, 29, 30, 61] *1 [16] *2 [3, 35, 47]
Ce ₃ S ₄	2050±75 2100	[27, 29, 30, 56, 61] *1 [1, 3, 35, 47]
γ-Ce ₂ S ₃	1890±50 2060 2070 1700 2257 1840	[27, 29, 30] [3, 35, 47] — *1 [1] [16] *2 [27]
β-Ce ₂ S ₃	1700	[3, 35, 47]
CeS ₂	1700	[2, 30] *1
PrS	2230	[3, 35, 47, 58]
Pr ₃ S ₄	2100	[1, 3, 35, 47]
γ-Pr ₂ S ₃	1795 1775—1795 2095	[2, 3, 35, 47; 58] *1 [1] [16] *2
β-Pr ₂ S ₃	1775	[3, 35, 47]
PrS ₂	1780	[2, 58] *1
NdS	2200±60 2140 1637 2250	[20, 58] [12, 20, 59] *1 [16] *2 [3, 35, 47]
Nd ₃ S ₄	2040	[1, 3, 35, 47]
γ-Nd ₂ S ₃	2200 2010—2200 1836 2010	[3, 60, 50] [1] [16] *2 [3, 35, 47]
	(с диссоциацией до NdS)	
NdS ₂	1760	[5]
SmS	1500 1900 1940 1800	[33] [22] [12, 20, 30] *1 [3, 35, 47]
Sm ₃ S ₄	1800 1870	[3, 33, 35, 47] [30]
γ-Sm ₂ S ₃	1780 1900	[1, 2, 3, 35, 47] [22, 30, 50]
SmS ₂	1730	[2, 30] *1
EuS	1940 *3	[57]
γ-Gd ₂ S ₃	1885	[3, 30, 38]

Продолжение табл. 267

1	2	3
TbS	1970 *4	[88]
Dy ₅ S ₇	1540	[30, 35, 38, 47]
δ-Dy ₂ S ₃	1470	[3, 35, 47]
γ-Dy ₂ S ₃	1490 1480	[3] [30]
HoS	1890 *4	[88]
ErS	1900 *4	[88]
Er ₅ S ₇	1620	[3, 30, 35, 38, 47]
δ-Er ₂ S ₃	1730	[3, 30, 35, 38, 47]
TmS	1840 *4	[88]
YS	2060±40	[11, 30, 43] *1
Y ₅ S ₇	2100	[3, 35, 47]
Y ₆ S ₇	1630	[3, 4, 30, 35, 47]
δ-Y ₂ S ₃	1600	[3, 35, 47]
Y ₂ S ₃	1900—1950 1900 1600	[50, 22] [30] [4]
YS ₂	1660	[2, 4, 30]

*1 F. Trombe, F. Lories, F. Gaume-Mahn e. a. Extrait du nouveau traite de chimie minerale, VII. Paris, 1960. *2 Вычислено из линейного коэффициента теплового расширения. *3 Расчет. *4 Оценочные величины [88].

В работе [1] точку плавления твердых веществ измеряли на пресованных в виде пластинок образцах, закрепленных в вертикальном положении на подставках из карбида тантала или циркония. При нагревании в вакууме пластинка прогибалась при определенной температуре, которую принимали за точку плавления. Точность такой методики невысока, поскольку пластинка может прогибаться из-за уплотнения, связанного с процессом спекания, при более низкой, чем точка плавления, температуре. При измерении пирометром необходимо вводить поправку на излучение сульфидов р. з. э., которую в работе [1] не приводят. Этим можно объяснить расхождения значений температуры плавления веществ, приведенных Пиконом с данными других авторов [27], и с вычисленными из термического коэффициента линейного расширения [16].

Точка плавления YS (2060±40° С [11]) получена усреднением результатов работ [2, 43, 50].

Дудник с соавторами [57] оценивал температурѳ плавления T_m полуторных сульфидов по полученному ими эмпирическому уравнению

$$T_m^{1,03} = \frac{0,0376}{\alpha},$$

где α — коэффициент теплового расширения.

Это уравнение было выведено из зависимости $\lg \alpha = f(T_m)$ по данным работ [19, 28]. Опытные и оценочные величины T_m сульфидов р. з. э. представлены в табл. 268, по данным работы [57].

Таблица 268

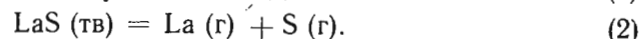
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ И ОЦЕНОЧНЫЕ ТЕМПЕРАТУРЫ
ПЛАВЛЕНИЯ СУЛЬФИДОВ Р. З. М.

Сульфид	T_m , °К		Сульфид	T_m , °К	
	опыт	расчет		опыт	расчет
La_2S_3	2420 [19]	2630 [19]	CeS	2720 [19, 28]	2190 [19]
Ce_2S_3	2160 [19]	2530 [19]	PrS	2500 [19, 28]	1930 [19]
Pr_2S_3	2320 [19]	2368 [19]	NdS	2470 ± 60 [19, 28]	—
Nd_2S_3	2280 [19]	2109 [19]	SmS	2140 ± 70 [28]	—
Sm_2S_3	2170 [28]	2310 * [57]	EuS	—	1940 * [57]
LaS	2470 [19, 28]	2300 [19]			

* Расчет по эмпирической формуле.

§ 16. ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА, ЭНТАЛЬПИЯ И ЭНТРОПИЯ ВОЗГОНКИ

Давление насыщенного пара. Кейтер с сотрудниками [9] применили интегральный метод Кнудсена (2066—2348° К) и масс-спектрометрический (2012—2490° К) к исследованию конгруэнтного испарения LaS. Пар в основном состоял из молекул LaS с примесью 3—10% (ат.) La и S. Кроме того, спектроскопически в паре были обнаружены LaO^+ , LaS^+ , La^+ и S^+ . Опытами было показано, что моносulfид лантана испаряется конгруэнтно по реакциям:



Из измерений скоростей испарения, предположив, что единственным компонентом пара являются молекулы LaS, а их коэффициент испарения равен единице, авторы работы [9] вывели уравнение

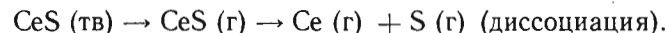
$$\lg P \text{ (ат)} = (7,47 \pm 0,65) - (28\,950 \pm 1480)/T \text{ (2066—2348° К)}.$$

Учет результатов весовых измерений и масс-спектрометрических опытов по определению температурной зависимости интенсивностей ионного тока LaS приводит к усредненному уравнению:

$$\lg P \text{ (ат)} = (7,719 \pm 0,094) - (28\,730 \pm 210)/T.$$

Гордиенко с соавторами [90] изучал испарение LaS масс-спектрометрическим методом. Однофазность образцов проверяли рентгеноструктурными анализами. Испарение проводили из танталовых ячеек. Температуру измеряли оптическим пирометром. Результаты работ [9] и [90] в основном совпадают. Различие наблюдается лишь в определении отношения концентраций главных компонентов пара.

Давление пара CeS изучала Радзиковская¹ методом Ленгмюра при температурах 1593—2193° К. Анализами было показано, что химический состав моносulfида церия после нагревания в вакуумной печи колбачного типа не изменялся. На основании этого был предложен следующий механизм испарения Ce в вакууме:



Данные по давлению пара сульфиды церия при различных температурах приведены в табл. 269.

Таблица 269

ДАВЛЕНИЕ ПАРА ПРОДУКТОВ ДИССОЦИАЦИИ ТВЕРДОГО CeS

T , °К	P_{S} , мм рт. ст.	P_{Ce} , мм рт. ст.	T , °К	P_{S} , мм рт. ст.	P_{Ce} , мм рт. ст.
1593	$1,084 \cdot 10^{-6}$	$2,266 \cdot 10^{-6}$	2043	$1,372 \cdot 10^{-4}$	$2,917 \cdot 10^{-4}$
1693	$3,873 \cdot 10^{-6}$	$8,088 \cdot 10^{-6}$	1998	$5,275 \cdot 10^{-5}$	$1,103 \cdot 10^{-4}$
1693	$4,524 \cdot 10^{-6}$	$9,440 \cdot 10^{-6}$	2043	$3,100 \cdot 10^{-5}$	$2,034 \cdot 10^{-4}$
1793	$1,293 \cdot 10^{-5}$	$1,481 \cdot 10^{-5}$	2093	$2,745 \cdot 10^{-4}$	$5,757 \cdot 10^{-4}$
1898	$2,453 \cdot 10^{-5}$	$5,121 \cdot 10^{-5}$	2143	$5,426 \cdot 10^{-4}$	$1,135 \cdot 10^{-3}$
1893	$3,339 \cdot 10^{-5}$	$7,693 \cdot 10^{-5}$	2193	$3,754 \cdot 10^{-3}$	$1,283 \cdot 10^{-2}$
1943	$2,259 \cdot 10^{-5}$	$4,857 \cdot 10^{-5}$	2193	$4,165 \cdot 10^{-3}$	$1,165 \cdot 10^{-2}$

Если исходить из предлагаемого Радзиковской механизма испарения CeS, то давления паров газообразных Ce и S должны быть одинаковыми, в то время как данные табл. 269 свидетельствуют о противоположном. По-видимому, атомарная сера в паре образует молекулы S_n , что и приводит к понижению ее парциального давления.

Энтальпия возгонки. Энтальпию возгонки LaS определяли Кейтер и др. [9] по масс-спектрометрическим данным и давлению пара, Гордиенко и др. [90] из измерений температурных зависимостей ионных токов компонентов пара. Энтальпия возгонки PrS

¹ Радзиковская С. В. Изучение условий получения сульфидов некоторых р. з. э. и их физико-химических свойств. Автореферат канд. диссертации, Киев, 1962.

и NdS найдена из масс-спектрометрических исследований испарения этих веществ [90]. В работе [80], вычисляли стандартные величины энтальпий возгонки LaS, PrS, NdS. Значения энтальпий возгонки сульфидов лантана, празеодима и неодима при различных температурах представлены в табл. 270.

Таблица 270
ЭНТАЛЬПИИ ВОЗГОНКИ СУЛЬФИДОВ Р. З. Э.

Сульфид	T, °K	ΔH_T° , ккал/моль	Литературный источник
LaS	2240	$131,5 \pm 1,0$	[9]
	2240	$132,5 \pm 6,8$	[9]
	298	$141,4 \pm 0,2$	[9]
	0	$141,7 \pm 7,6$	[9]
	2030	$132,7 \pm 3,1$	[90]
	298	$139,7 \pm 3,1$	[90, 80]
PrS	2040	$134,2 \pm 1,6$	[90]
	298	143,2	[90, 80]
NdS	2120	$130,8 \pm 2,6$	[90]
	298	138,7	[90, 80]

Энтропия возгонки. По данным Кейтера с соавторами [9], энтропия возгонки LaS при 2240° K составляет $33,5 \pm 0,06$ э. е.

§ 17. ТЕПЛОЕМКОСТЬ, ЭНТАЛЬПИЯ, ЭНТРОПИЯ И ПРИВЕДЕННЫЙ ПОТЕНЦИАЛ

Теплоемкость. Пауков с соавторами [64] изучал истинную теплоемкость La_2S_3 в интервале температур 13—300° K в адиабатическом вакуумном калориметре. Исходные вещества чистотой: La ~ 99,5% (ат), S марки х. ч. использовали для синтеза La_2S_3 , валовой состав которого проверяли химическим анализом с точностью $\pm 0,3\%$. По данным рентгенфазового анализа, образец представлял собой β -фазу La_2S_3 с примесью 2% α -модификации. Значения теплоемкости, полученные экспериментально, приведены в табл. 271, а сглаженные значения — в табл. 272.

Среднее отклонение опытных значений C_p от сглаженных равно 1,4% между 13 и 26° K и 0,23% выше 26° K.

Согласно Келли и Кингу [65], теплоемкость $C_{p, 298}$ кристаллического CeS равна 11,94 кал/(моль·град).

Фесенко с соавторами [63] получил уравнение зависимости теплоемкости (кал/моль·град) от температуры, дифференцируя выражения $H_T^\circ - H_{298}^\circ = f(T)$ по температуре:

для PrS $C_p = 12,42 + 1,052 \cdot 10^{-3}T$ (1300—2000° K),

для NdS $C_p = 12,39 + 0,924 \cdot 10^{-3}T$ (1300—2000° K).

Таблица 271
ОПЫТНЫЕ ЗНАЧЕНИЯ ТЕПЛОЕМКОСТИ La_2S_3 [64]

T, °K	C_p , кал/(моль·град)	T, °K	C_p , кал/(моль·град)	T, °K	C_p , кал/(моль·град)
12,58	0,355	93,96	17,048	198,37	25,64
14,47	0,534	97,89	17,703	199,12	25,68
15,46	0,640	106,21	18,860	199,31	25,79
16,48	0,779	110,25	19,476	199,77	25,69
17,34	0,895	114,24	19,86	200,62	25,70
18,36	0,995	118,24	20,32	201,71	25,81
19,70	1,164	125,77	21,21	202,20	25,62
21,15	1,430	129,82	21,57	203,40	25,54
22,55	1,726	132,10	21,80	203,47	25,70
22,90	1,782	137,70	22,30	203,96	25,76
25,57	2,267	138,07	22,25	205,47	25,63
27,64	2,746	144,08	22,77	207,40	25,64
29,86	3,210	150,09	23,20	209,42	25,78
31,98	3,747	154,29	23,54	209,60	25,72
33,53	4,062	157,60	23,80	210,25	25,73
36,61	4,838	161,66	24,06	213,48	26,00
39,21	5,467	162,40	24,28	216,82	26,18
40,35	5,679	162,54	24,11	219,67	26,33
43,40	6,424	167,27	24,53	223,81	26,47
46,26	7,142	168,69	24,37	226,19	26,52
50,23	8,069	169,17	24,49	231,60	26,86
52,86	8,667	173,35	24,84	234,90	26,98
58,24	9,983	176,15	24,89	246,88	27,27
63,46	11,204	179,60	25,16	256,06	27,66
68,31	12,475	182,85	25,17	266,82	28,11
73,30	13,475	186,21	25,37	267,29	28,08
76,23	13,927	189,52	25,60	280,28	28,51
78,53	14,363	191,24	25,56	289,30	28,49
78,80	14,350	194,23	25,66	292,16	28,55
79,95	14,574	196,20	25,70	292,60	28,52
82,22	14,975	197,60	25,67	295,40	28,88
83,94	15,243	197,62	25,68	297,66	28,82
87,09	15,768	197,83	25,59	298,47	28,96
90,39	16,499	198,16	25,78	301,49	28,93

Таблица 272

СГЛАЖЕННЫЕ ЗНАЧЕНИЯ ТЕПЛОЕМКОСТИ, ЭНТАЛЬПИИ
И ЭНТРОПИИ La_2S_3 [64]

$T, ^\circ\text{K}$	C_p , кал/(моль·град)	$H_T - H_{13}$, кал/моль	$S_T - S_{13}$, э. е.	$T, ^\circ\text{K}$	C_p , кал/(моль·град)	$H_T - H_{13}$, кал/моль	$S_T - S_{13}$, э. е.
13	0,3920	0	0	90	16,37	639,9	11,06
14	0,4850	0,4367	0,03232	95	17,24	723,9	11,97
15	0,5975	0,9764	0,06951	100	18,01	812,0	12,88
16	0,720	1,635	0,1120	110	19,37	999,1	14,66
17	0,842	2,415	0,1593	120	20,57	1199,0	16,40
18	0,965	3,319	0,2108	130	21,59	1409,9	18,09
19	1,089	4,345	0,2663	140	22,44	1630,1	19,72
20	1,226	5,499	0,3255	150	23,22	1858,5	21,29
21	1,406	6,813	0,3895	160	23,95	2094,4	22,81
23	1,789	10,005	0,5345	170	24,60	2337,3	24,29
25	2,192	13,98	0,7000	180	25,13	2586,0	25,71
30	3,267	27,59	1,193	190	25,55	2839,4	27,08
35	4,433	46,82	1,784	200	25,70	3096,1	28,39
40	5,609	71,93	2,453	210	25,81	3353,3	29,65
45	6,805	102,95	3,182	220	26,32	3614,0	30,86
50	8,018	140,0	3,962	230	26,77	3878,5	32,04
55	9,211	183,1	4,782	240	27,16	4148,2	33,19
60	10,399	232,1	5,635	250	27,53	4421,6	34,31
65	11,59	287,1	6,514	260	27,86	4699,6	35,39
70	12,76	348,0	7,416	270	28,17	4978,8	36,45
75	13,71	414,2	8,330	280	28,45	5262,0	37,48
80	14,60	485,0	9,243	290	28,70	5547,8	38,48
85	15,49	560,2	10,155	298,15	28,89	5782,5	39,28

Теплоемкость Nd_2S_3 изучала Ногтева с соавторами [66] в адиабатическом вакуумном калориметре при 13—300° К. Образец синтезировали в атмосфере сухого аргона из компонентов чистотой: ~99,5% (ат) Nd и S марки х. ч. Стехиометрическое соотношение подтверждалось химическим анализом. Рентгенофазовым анализом было доказано, что исследуемое вещество представляет собой смесь α - и β -фаз с преобладанием β -фазы. Опытные значения C_p приведены в табл. 273, сглаженные — табл. 274. Среднее отклонение опытных значений теплоемкости от сглаженных составляет 1,1% при 13—35° К, 0,16% при 35—120° К и 0,27% выше 120° К.

Таблица 273

ОПЫТНЫЕ ЗНАЧЕНИЯ ТЕПЛОЕМКОСТИ Nd_2S_3 [66]

$T, ^\circ\text{K}$	C_p , кал/(моль·град)	$T, ^\circ\text{K}$	C_p , кал/(моль·град)	$T, ^\circ\text{K}$	C_p , кал/(моль·град)
13,06	1,058	82,94	17,126	180,16	26,282
14,58	1,341	85,71	17,608	181,83	26,340
16,48	1,701	86,59	17,758	186,16	26,486
18,18	1,983	92,25	18,748	188,17	26,603
19,45	2,328	92,73	18,782	190,42	26,667
20,62	2,561	93,30	18,900	191,69	26,608
21,67	2,809	94,52	19,082	193,94	26,691
22,61	2,945	96,94	19,478	196,18	26,674
23,46	3,335	99,10	19,737	198,25	26,639
24,30	3,569	101,22	20,004	198,67	26,776
25,05	3,805	103,30	20,290	201,15	26,824
25,64	3,830	105,34	20,426	203,62	26,883
27,17	4,198	110,86	21,186	206,09	27,025
28,41	4,459	115,57	21,690	206,18	26,873
29,23	4,659	119,99	22,144	210,44	27,006
33,29	5,737	124,72	22,710	217,02	27,241
37,34	6,835	129,48	22,968	219,29	27,318
42,06	8,046	135,28	23,556	223,35	27,441
46,23	9,094	145,07	24,280	230,22	27,674
50,30	10,144	151,59	24,760	242,38	27,981
52,09	10,461	157,71	25,186	251,22	28,204
55,50	11,357	163,76	25,297	258,62	28,507
57,10	11,733	169,86	25,658	266,95	28,712
60,56	12,544	170,56	25,788	276,78	28,915
65,87	13,791	173,14	25,952	279,45	28,905
70,49	14,853	175,66	26,141	285,51	29,029
76,17	15,940	175,71	26,149	293,87	29,134
76,82	16,030	175,81	26,103	303,23	29,393
80,43	16,724	177,86	26,197		

Таблица 274

СГЛАЖЕННЫЕ ЗНАЧЕНИЯ ТЕПЛОЕМКОСТИ, ЭНТАЛЬПИИ
И ЭНТРОПИИ Nd_2S_3 [66]

$T, ^\circ\text{K}$	C_p , кал/(моль·град)	$H_T - H_{13}$, кал/моль	$S_T - S_{13}$, э. е.	$T, ^\circ\text{K}$	C_p , кал/(моль·град)	$H_T - H_{13}$, кал/моль	$S_T - S_{13}$, э. е.
13	1,064	0	0	90	18,34	779,2	14,19
14	1,153	1,153	0,08538	95	19,16	873,0	15,21
15	1,242	2,484	0,1771	100	19,85	970,6	16,21
16	1,601	3,994	0,2746	110	21,06	1175,2	18,16
17	1,785	5,687	0,3771	120	22,17	1391,4	20,04
18	1,980	7,568	0,4846	130	23,13	1618,0	21,85
19	2,187	9,651	0,5972	140	23,95	1853,6	23,60
20	2,412	11,94	0,7150	150	24,65	2096,7	25,27
22	2,915	17,27	0,9683	160	25,27	2346,3	26,88
24	3,472	23,65	1,246	170	25,83	2601,9	28,43
26	3,975	31,10	1,544	180	26,29	2862,6	29,92
28	4,476	39,55	1,856	190	26,62	3127,2	31,35
30	4,987	49,02	2,183	200	26,80	3394,4	32,72
35	6,253	77,12	3,046	210	27,04	3663,5	34,04
40	7,518	116,6	3,964	220	27,34	3935,4	35,30
45	8,783	152,3	4,923	230	27,64	4210,4	36,52
50	10,04	199,4	5,913	240	27,94	4488,3	37,71
55	11,26	252,7	6,928	250	28,23	4769,1	38,85
60	12,44	311,9	7,959	260	28,50	5052,8	39,97
65	13,59	377,0	9,000	270	28,74	5339,0	41,04
70	14,67	447,7	10,05	280	28,96	5627,5	42,10
75	15,68	523,6	11,09	290	29,15	5918,1	43,11
80	16,61	604,4	12,14	298,15	29,28	6156,3	43,92
85	17,48	689,7	13,17	—	—	—	—

Теплоемкость SmS при 80—390° К измеряли в адиабатическом калориметре Голубков и Тихонов [67]. Данные по теплоемкости сульфида европия приведены также в работах [82]*.

Э н т а л ь п и я. Согласно Паукову с соавторами [64, 66], значения энтальпии $H_T - H_{13}$ при низких температурах для La_2S_3 и Nd_2S_3 приведены в табл. 271 и 273. Интегрированием кривых $C_p(T)$ рассчитывали значения величин $H_{298,15}^\circ - H_0^\circ$ и $H_{13,0} - H_0^\circ$. Они соответственно равны 5784+14 и 1,39 кал/моль для La_2S_3 и 6159+15 и 3,48 кал/моль для Nd_2S_3 .

Энтальпия моносulfидов празеодима и неодима была исследована Фесенко с соавторами [63] методом смешения на высокотемпе-

* См. также Финогенов А. Д. Исследование термодинамических свойств сульфидов некоторых редкоземельных элементов цериевой подгруппы. Автореферат. канд. дис. М., 1969.

ратурной вакуумной установке в интервале 1300—2000° К. Общая относительная ошибка определения энтальпии равна 1,5%. Результаты определения энтальпии PrS и NdS представлены в табл. 275.

Таблица 275

ЭНТАЛЬПИЯ МОНОСУЛЬФИДОВ ПРАЗЕОДИМА И НЕОДИМА,
кал/моль [63]

$T, ^\circ\text{K}$	$H_T^\circ - H_{298}^\circ$	$T, ^\circ\text{K}$	$H_T^\circ - H_{298}^\circ$
PrS		NdS	
1273	13 020	1290	13 110
1393	14 630	1370	13 960
1471	15 935	1468	15 390
1553	16 771	1537	16 090
1650	18 297	1573	16 450
1753	20 000	1615	17 560
1888	21 750	1675	18 160
		1775	19 870
		1945	21 860

По этим данным, температурная зависимость энтальпии (кал/моль) может быть выражена следующими уравнениями:

$$\text{для } \text{PrS } H_T^\circ - H_{298}^\circ = 12,421T + 0,526 \cdot 10^{-3}T^2 - 3606$$

$$(\pm 1,5; 1300-2000^\circ \text{ K});$$

$$\text{для } \text{NdS } H_T^\circ - H_{298}^\circ = 12,387T + 0,462 \cdot 10^{-3}T^2 - 3900$$

$$(\pm 1,5; 1300-2000^\circ \text{ K}).$$

Моносulfиды р. з. э. в парах существуют в виде молекул типа LnS [9, 68]. Феночка и др. [69] рассчитывали энтальпии $H_T^\circ - H_0^\circ$ газообразных моносulfидов лантана, церия, празеодима, неодима, самария, европия, гадолиния для интервала 298—2500° К в приближении модели жесткий ротатор — гармонический осциллятор из молекулярных постоянных, взятых из работ [16, 84—87]. Молекулярные постоянные (табл. 276) оценены приближенно.

Рассчитанные в [69] энтальпии газообразных моносulfидов приведены в табл. 277.

Систематическое отклонение в значениях $H_T^\circ - H_0^\circ$ за счет погрешностей при выборе основного состояния молекул не превышает 1,5 кал/моль.

Вычисленные из молекулярных постоянных значения абсолютной энтропии моносulfидов лантана, церия, празеодима, неодима, самария, европия и гадолиния в газообразном состоянии представлены в табл. 277. Точность величины S_T° порядка 0,5—1,0 кал/(моль·град) [69].

Таблица 276

ИСХОДНЫЕ ДАННЫЕ
ДЛЯ РАСЧЕТА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ
ГАЗООБРАЗНЫХ МОЛЕКУЛ МОНОСУЛЬФИДОВ Р. З. Э. [16, 84—87]

Газ	$r_{\text{Лп-S}}, \text{\AA}$	Молекулярная масса	Валентность р. з. э.	$w_e^{**}, \text{см}^{-1}$	Мультиплетность
LaS	2,34	170,97	3	281	2
CeS	2,31	172,18	4	414	1
PrS	2,31	172,97	3	385	2
NdS	2,31	176,30	3	384	3
SmS	2,34	182,41	2	342	5
EuS	2,38	184,02	2	336	7
GdS	2,23	189,31	3	394	5

* Межядерное расстояние. ** Характеристическая частота.

Таблица 277

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГАЗООБРАЗНЫХ МОНОСУЛЬФИДОВ
ЛАНТАНА, ЦЕРИЯ, ПРАЗЕОДИМА, НЕОДИМА, САМАРИИ,

ЕВРОПИЯ И ГАДОЛИНИЯ [69] $\Phi_T' = -\frac{G_T^\circ - H_0^\circ}{T}$

$T, ^\circ\text{K}$	Φ_T'	S_T°	$H_T^\circ - H_0^\circ$	$T, ^\circ\text{K}$	Φ_T'	S_T°	$H_T^\circ - H_0^\circ$
	кал/(моль·град)		кал/моль		кал/(моль·град)		кал/моль
1	2	3	4	1	2	3	4
LaS				1500	66,15	74,75	12 900
298	52,90	60,55	2 280	1600	66,71	75,33	13 790
300	52,95	60,60	2 300	1700	67,23	75,87	14 690
400	55,19	62,07	3 150	1800	67,72	76,38	15 590
500	56,97	65,01	4 020	1900	68,19	76,87	16 480
600	58,44	66,61	4 900	2000	68,64	77,32	17 370
700	59,71	67,97	5 780	2100	69,06	77,76	18 250
800	60,82	69,16	6 670	2200	69,45	78,16	19 150
900	61,80	70,20	7 560	2300	69,85	78,57	20 050
1000	62,69	71,14	8 450	2400	70,23	78,94	20 920
1100	63,49	71,98	9 340	2500	70,58	79,32	21 850
1200	64,24	72,76	10 230	PrS			
1300	64,92	73,48	11 120	298	52,89	60,53	2 280
1400	65,55	74,13	12 010	300	52,94	60,53	2 290

Продолжение табл. 277

1	2	3	4	1	2	3	4
400	55,17	63,05	3 150	1300	67,15	75,74	11 170
500	56,95	64,99	4 020	1400	67,79	76,40	12 060
600	58,43	66,59	4 900	1500	68,39	77,02	12 950
700	59,69	67,95	5 780	1600	68,94	77,60	13 860
800	60,80	69,13	6 670	1700	69,47	78,14	14 750
900	61,79	70,18	7 560	1800	69,97	78,65	15 630
1000	62,67	71,12	8 440	1900	70,43	79,13	16 520
1100	63,43	71,96	9 330	2000	70,87	79,58	17 420
1200	64,22	72,74	10 230	2100	71,31	80,03	18 320
1300	64,90	73,46	11 120	2200	71,71	80,45	19 220
1400	65,53	74,11	12 010	2300	72,10	80,84	20 120
1500	66,13	74,73	12 900	2400	72,47	81,22	21 010
1600	66,68	75,30	13 790	2500	72,82	81,58	21 910
1700	67,21	75,85	14 690	GdS			
1800	67,70	76,36	15 590	298	54,86	62,48	2 270
1900	68,17	76,84	16 480	300	54,92	62,54	2 290
2000	68,62	77,30	17 370	400	57,14	65,00	3 140
2100	69,04	77,73	18 250	500	58,91	66,94	4 410
2200	69,44	78,14	19 140	600	60,39	68,54	4 890
2300	69,83	78,54	20 040	700	61,65	69,90	5 770
2400	70,21	78,93	20 940	800	62,74	71,08	6 670
2500	70,56	79,30	21 850	900	63,74	72,13	7 540
SmS				1000	64,63	73,06	8 430
298	55,03	62,77	2 300	1100	65,43	73,91	9 330
300	55,08	62,82	2 320	1200	66,17	74,69	10 220
400	57,35	65,31	3 190	1300	66,80	75,40	11 110
500	59,14	67,26	4 060	1400	67,49	76,06	12 000
600	60,63	68,87	4 940	1500	68,08	76,67	12 890
700	61,89	70,23	5 840	1600	68,63	77,25	13 780
800	63,03	71,42	6 720	1700	69,16	77,79	14 670
900	64,01	72,46	7 600	1800	69,66	78,31	15 570
1000	64,91	73,40	8 500	1900	70,12	78,79	16 470
1100	65,72	74,26	9 390	2000	70,56	79,24	17 360
1200	66,46	75,03	10 280	2100	70,99	79,68	18 240

Продолжение табл. 277

1	2	3	4	1	2	3	4
2200	71,39	80,08	19 130	700	60,57	68,82	5 780
2300	71,77	80,48	20 030	800	61,68	70,01	6 670
2400	72,16	80,88	20 940	900	62,66	71,06	7 560
2500	72,51	81,24	21 830	1000	63,55	71,99	8 440
CeS				1100	64,35	72,83	9 330
298	51,45	59,03	2 260	1200	65,09	73,62	10 230
300	51,50	59,08	2 275	1300	65,78	74,33	11 120
400	53,72	61,53	3 170	1400	66,40	74,98	12 010
500	55,48	63,47	3 995	1500	67,00	75,60	12 900
600	56,95	65,07	4 870	1600	67,55	76,17	13 790
700	58,21	66,42	5 750	1700	68,08	76,73	14 690
800	59,31	67,60	6 640	1800	68,58	77,24	15 590
900	60,29	68,65	7 520	1900	69,05	77,72	16 480
1000	61,18	69,58	8 410	2000	69,49	78,17	17 370
1100	61,98	70,43	9 300	2100	69,92	78,61	18 250
1200	62,71	71,20	10 190	2200	70,32	79,01	19 140
1300	63,40	71,92	11 090	2300	70,70	79,43	20 060
1400	64,03	72,58	11 980	2400	71,08	79,81	20 950
1500	64,61	73,19	12 870	2500	71,44	80,18	21 850
1600	65,17	73,76	13 750	EuS			
1700	65,69	74,30	14 640	298	55,97	63,72	2 310
1800	66,19	74,83	15 540	300	56,02	63,77	2 330
1900	66,66	75,31	16 440	400	58,19	66,26	3 220
2000	67,09	75,76	17 340	500	60,08	68,22	4 070
2100	67,52	76,20	18 230	600	61,58	69,82	4 950
2200	67,93	76,61	19 100	700	62,86	71,17	5 830
2300	68,31	77,00	20 000	800	63,97	72,37	6 720
2400	68,67	77,38	20 910	900	64,96	73,42	7 610
2500	69,04	77,76	21 800	1000	65,86	74,36	8 510
NdS				1100	66,67	75,21	9 400
298	53,76	61,40	2 280	1200	67,41	75,98	10 290
300	53,81	61,46	2 290	1300	68,10	76,70	11 180
400	56,05	63,92	3 150	1400	68,74	77,35	12 070
500	57,82	65,86	4 020	1500	69,34	77,98	12 960
600	59,30	67,47	4 900				

Продолжение табл. 277

1	2	3	4	1	2	3	4
1600	69,89	78,55	13 860	2100	72,26	80,98	18 320
1700	70,42	79,09	14 750	2200	72,67	81,41	19 230
1800	70,92	79,60	15 640	2300	73,06	81,81	20 130
1900	71,38	80,08	16 520	2400	73,42	82,18	21 030
2000	71,83	80,54	17 430	2500	73,77	82,54	21 920

Таблица 278

ЭНТРОПИЯ СУЛЬФИДОВ Р. З. Э. ПРИ СТАНДАРТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

Вещество	S_{298}° , кал/(моль·град)	Литера- турный источник	Вещество	S_{298}° , кал/(моль·град)	Литера- турный источник
LaS (тв)	17,50	[9]	Ce ₂ S ₃ (тв)	31,5 *	[77]
LaS (г)	61,66	[9]		43,1	[65]
La ₂ S ₃ (тв)	39,43±0,10	[64]	CeS ₂ (тв)	18,8 *	[77]
LaS ₂ (тв)	18,8 *	[77]	Nd ₂ S ₃ (тв)	31,6 *	[77]
CeS (тв)	18,7	[65]		44,28±0,13	[66]

* Приближенный расчет.

Приведенный потенциал. Значения приведенного термодинамического потенциала некоторых газообразных сульфидов р. з. э. при 298—2500° К были рассчитаны в работе [69] из молекулярных постоянных (см. табл. 277). Авторы отмечают, что точность величины ϕ_f° равна 0,5—1,0 кал/(моль·град).

§ 18. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ

Энтальпия образования. Сведения об энтальпии образования сульфидов лантана, церия, неодима и самария собраны в работе [16]. Семенович, Сергеева и Финогенов [8] определяли значения ΔH_{f298}° образования моносulfидов LaS, CeS, PrS, NdS, GdS и полуторных сульфидов La₂S₃, Ce₂S₃, Pr₂S₃, Nd₂S₃ из энтальпий реакций, протекающих в жидкой фазе.

Гордиенко с сотрудниками [90] рассчитал энтальпии образования твердых LaS, PrS, NdS и EuS по реакции $Ln(r) + S(r) = LnS(r)$ из данных по измерению температурных зависимостей интенсивностей ионных токов компонентов пара над твердым

веществом. Для LaS, PrS, NdS и EuS энтальпии образования соответственно равны, ккал: $-278,0 \pm 4,9$ (при 2060°K), $-258,3 \pm 3,6$ (при 2010°K), $-248,9 \pm 6,4$ (при 2010°K) и $-201,6 \pm 2,4$ (при 1950°K). Стандартные энтальпии образования названных веществ по реакции $\text{Ln}(\text{г}) + \text{S}(\text{г}) = \text{LnS}(\text{т})$ соответственно равны, ккал: $-281,0 \pm 4,9$; $-262,0$; $-251,7$ и $-204,8$.

Если использовать данные по энтальпиям возгонки лантаноида и серы, то из приведенных значений стандартной энтальпии образования реакции нетрудно рассчитать стандартные энтальпии образования LaS, PrS, NdS и EuS по реакции $\text{Ln}(\text{тв}) + \text{S}(\text{тв}) = \text{LnS}(\text{тв})$.

Финогенов¹ определял стандартные энтальпии образования LaS, CeS, PrS, NdS, GdS методом измерения энтальпий растворения.

Стандартные энтальпии образования твердых сульфидов р. з. м., скандия и иттрия, по данным ряда авторов, приведены в табл. 279.

Таблица 279

ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ ТВЕРДЫХ СУЛЬФИДОВ Р. З. Э.,
СКАНДИЯ И ИТТРИЯ

Сульфид	$-\Delta H_f^\circ$, ккал/моль	Литературный источник
1	2	3
LaS	113 ± 5 108 ± 4 $110,5$ $112,7^{*2}$	[9] [62] [90] — ^{*3}
CeS	$117,9 \pm 2,0$ $118,0$ $112 \pm 1^{*2}$	[27] [70] — ^{*3}
Ce ₂ S ₃	300,5	[27, 71]
PrS	109,2 108,7 $111,2^{*2}$	[90] [90] — ^{*3}
Pr ₂ S ₃	270 ^{*1}	[72]
NdS	108,6 $110,7^{*2}$	[90] — ^{*3}
Nd ₂ S ₃	265	[74]
Sm ₂ S ₃	253	[72]
EuS	97,5 87 ^{*1}	[90] [88]
GdS	$105 \pm 1^{*2}$	— ^{*3}
Gd ₂ S ₃	253	[72]

¹ См. сноску на стр. 242.

Продолжение табл. 279

1	2	3
Dy ₂ S ₃	251	[72]
Ho ₂ S ₃	252	[72]
Er ₂ S ₃	267 ^{*1}	[72]
YbS	101 ^{*1}	[88]
LuS	127 ^{*1}	[88]
Sc ₂ S ₃	234 ^{*1}	[75]
Y ₂ S ₃	276 ^{*1} 282 ^{*1}	[75] [72]

^{*1} Приближенный расчет. ^{*2} Метод измерения теплот растворения. ^{*3} Финогенов А. Д. Исследование термодинамических свойств сульфидов некоторых редкоземельных элементов цервевой подгруппы. Автореферат канд. диссертации. М., 1969.

Изобарный потенциал образования. В работах [77, 78, 91] рассчитан изобарный потенциал образования сульфидов р. з. э. при температуре 298°K (табл. 280).

Таблица 280

ИЗОБАРИННЫЙ ПОТЕНЦИАЛ ОБРАЗОВАНИЯ СУЛЬФИДОВ Р. З. Э.

Сульфид	$-\Delta G_f^\circ$, ккал/моль	Литературный источник	Сульфид	$-\Delta G_f^\circ$, ккал/моль	Литературный источник
LaS ₂ (тв)	154,7 154,8 146	[77] [78] [91]	Ce ₂ S ₃ (тв)	293,1 295,2 276,6	[77] [78] [91]
La ₂ S ₃ (тв)	301,2 303,2 286	[77] — [*] [91]	CeS ₂ (тв)	151,5 152 142,4	[77] [78] [91]
CeS (тв)	107,5 118,0	[91] [77]	Nd ₂ S ₃ (тв)	276,2	[77]

^{*} Карапетьянц М. Х. Исследование в области методов сравнительного расчета физико-химических свойств различных веществ. Автореферат докт. диссертации. М., 1957.

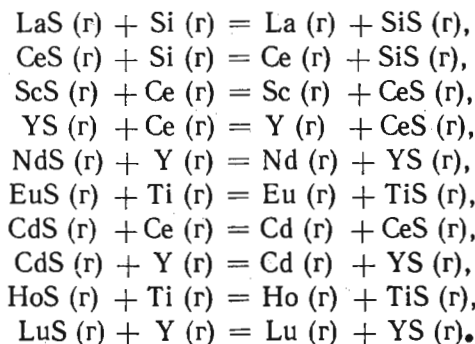
Энергия диссоциации. Энергию диссоциации моносulfидов р. з. э. определяли Кейтер с сотрудниками [9, 62], Коппенс с соавторами [68, 81], Гордиенко и др. [90].

В работах [9, 90] был использован масс-спектрометрический метод определения энергий диссоциации молекул LaS, PrS, NdS, которые вычисляли из стандартных значений теплоты возгонки

соответствующего вещества и теплот реакции $\text{LnS (тв)} = \text{Ln (г)} + \text{S (г)}$. В работе [90] определяли также энергии диссоциации молекул LaS , PrS , NdS из температурной зависимости констант равновесия реакции $\text{LnS (г)} = \text{Ln (г)} + \text{S (г)}$, выраженных через интенсивности ионных токов LnS^+ и Ln^+ .

Кейтер и Стейгер [62] изучали температурную зависимость константы равновесия, выраженной через интенсивности ионных токов компонентов реакции $\text{US (г)} + \text{La (г)} = \text{LaS (г)} + \text{U (г)}$ и вычисляли энергию диссоциации молекул LaS .

Коппенс, Смюс и др. [68, 81] масс-спектрометрическим методом исследовали обменные реакции в газовой фазе:



Они рассчитали энергии диссоциации моносulfидов р. з. э., скандия и иттрия из соответствующих энтальпий реакций, теплот возгонки металлов, энергий диссоциации сульфида кремния и сульфида тантала и термодинамических характеристик участников реакций.

В работе [81] оценивали энергию диссоциации молекул PrS , сопоставляя энергии диссоциации молекул монооксидов и моносulfидов р. з. э. цериевой подгруппы.

По данным Фриса [79], для GdS (г) $D_{2175^\circ \text{K}}^\circ = 134,0 \pm 7$ ккал/моль; согласно работе [90], для PrS (г) $D_{2040^\circ \text{K}}^\circ = 122,9 \pm 1,2$ ккал/моль.

Величины энергии диссоциации моносulfидов р. з. э., иттрия и скандия при 0 и 298°K приведены в табл. 281.

Таблица 281

ЭНЕРГИЯ ДИССОЦИАЦИИ ГАЗООБРАЗНЫХ МОНОСУЛЬФИДОВ Р. З. Э., СКАНДИЯ И ИТТРИЯ

Сульфид	D_0° , ккал/моль	D_{298}° , ккал/моль	Литературный источник
1	2	3	4
LaS	137 ± 6 $137,5 \pm 2$ — —	$141,3 \pm 4,9$ $138,8 \pm 6$	[9] [68, 81] [90] [90]

Продолжение табл. 281

1	2	3	4
CeS	$136,0 \pm 3,0$	—	[68, 81]
PrS	$126,0^*$	—	[68, 81]
	—	118,8	[90]
	—	117,6	[90]
NdS	$112,2 \pm 3,5$	—	[68, 81]
	—	113,0	[90]
SmS	$92,6^*$	—	[68, 81]
EuS	$85,9 \pm 3,5$	—	[68, 81]
GdS	$124,5 \pm 3,5$	—	[68, 81]
TbS	$122,4^*$	—	[68, 81]
DyS	$98,1^*$	—	[68, 81]
HoS	$101,4 \pm 3,5$	—	[68, 81]
ErS	$99,2^*$	—	[68, 81]
TmS	$86,9^*$	—	[68, 81]
YbS	$38,8^*$	—	[68, 81]
Lu	$120,2 \pm 3,5$	—	[68, 81]
ScS	$113,4 \pm 2,5$	—	[68, 81]
YS	$125,7 \pm 2,5$	—	[68, 81]

* Оценка.

Продолжение табл. 282

1	2	3	1	2	3
HoN	4,874±0,002 4,87 4,877	[1] [6, 8] [9]	TmN	4,809±0,002 4,81	[1] [8]
ErN	4,839±0,002 4,83 4,836 4,84	[1] [8] [9] [6]	YbN	4,786±0,002 4,7852±0,0008	[1] [4]
			LuN	4,766±0,002	[1]
* 100—700° K.					

Глава V

НИТРИДЫ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ,
СКАНДИЯ И ИТТРИЯКристаллическая структура, плотность,
температура плавления

Редкоземельные элементы образуют с азотом моонитриды состава LnN . Все моонитриды, а также моонитриды скандия и иттрия кристаллизуются в кубической гранецентрированной решетке типа NaCl. Соединений других составов в системах редкоземельных элементов с азотом не обнаружено. Сведения о кристаллической структуре нитридов редкоземельных элементов приведены в табл. 282.

Таблица 282

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА НИТРИДОВ Р. З. Э.,
СКАНДИЯ И ИТТРИЯ

Нитрид	Параметр решетки при комнатной температуре, Å	Литератур- ный источник	Нитрид	Параметр решетки при комнатной температуре, Å	Литератур- ный источник
1	2	3	1	2	3
ScN	4,499±0,002	[11]	SmN	5,046±0,002 5,039±0,003 5,0481±0,0008	[1] [3] [4]
YN	4,877	[16]	EuN	5,007±0,004 5,014±0,002	[4] [1]
LaN	5,301±0,002 5,295 5,303 5,295—5,328 *	[1] [2, 19] [5] [10]	GdN	4,99 4,999±0,002 4,987 4,983±0,003 4,986	[2, 6] [1] [5] [7] [9]
CeN	5,01 5,02 5,026 5,008—5,099 *	[2] [6, 19] [5] [10]	TbN	4,933±0,002 4,936 4,93	[1] [9] [8]
PrN	5,16 5,155±5,195 *	[2] [10]	DyN	4,905±0,002 4,89 4,894	[1] [6, 8] [9]
NdN	5,14 5,151±0,002 5,128	[2] [1] [5]			

Данных о полиморфных превращениях и областях гомогенности в литературе нет.

Значения плотности моонитридов, заимствованные из монографии Самсонова [11], приведены в табл. 283.

Таблица 283

ПЛОТНОСТЬ НИТРИДОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ,
СКАНДИЯ И ИТТРИЯ

Нитрид	Плотность при комнатной температуре, г/см³		Нитрид	Плотность при комнатной температуре, г/см³	
	рентгено- графическая	пикно- метрическая		рентгено- графическая	пикно- метрическая
ScN	4,21	4,2	GdN	9,105	—
YN	5,890	5,60	TbN	9,567	—
LaN	6,845	—	DyN	9,933	—
CeN	8,087	—	HoN	10,26	—
PrN	7,467	—	ErN	10,26	—
NdN	7,691	—	TmN	10,84	—
SmN	8,495	—	YbN	11,33	—
EuN	8,767	—	LuN	11,59	—

Температура плавления известна только для моонитридов скандия и иттрия и равна соответственно $2550\pm 50^\circ\text{C}$ для ScN [11] и $\geq 2670^\circ\text{C}$ для YN [16].

Давление насыщенного пара

Испарение моонитридов церия и европия исследовано в работах [13, 22] эффузионным методом Кнудсена с использованием масс-спектрометрического анализа состава пара. Гингрич [13] исследовал газовую фазу над системой Au—Ce—CeS—BN—C в интервале температур от 2123 до 2186° К. В газовой фазе он обнаружил молекулы CeN, Ce, Ce₂ и N₂. Парциальные давления этих компонентов газовой фазы приведены в табл. 284.

Ву [22] изучал испарение моонитрида европия EuN в интервале температур от 1020 до 1140° К. В газовой фазе он нашел только молекулы N₂.

Теплоемкость

Низкотемпературную теплоемкость моонитридов лантана, церия, неодима, гадолиния и диспрозия в интервале температур от 1,2 до 273° К измерили в работах [15, 17]. Штутинус [18] в интервале температур от 1,7 до 270° К измерил теплоемкость моонитридов лантана, лутетия, гадолиния, европия, празеодима, тулия, тербия, гольмия, самария, эрбия и иттербия. Данные в этих работах представлены в графическом виде.

Экспериментальные данные по теплоемкостям моонитридов ряда редкоземельных элементов при более высоких температурах были получены в работах [15, 16], но в статьях представлены лишь графиками мелкого масштаба. Для температурной зависимости теплоемкости моонитрида скандия Самсонов [11] рекомендует уравнение: от 298 до 2873° К

$$C_p(\text{ScN}) = 11,59 + 1,23 \cdot 10^{-3}T - 2,08 \cdot 10^{-5}T^2 \text{ кал/(моль} \cdot \text{град)}.$$

Таблица 284

ПАРЦИАЛЬНЫЕ ДАВЛЕНИЯ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ
НАД СИСТЕМОЙ Au—Ce—CeS—BN—C [13]

Температура, °К	$P_{\text{CeN}} \cdot 10^{10}$, ат	$P_{\text{Ce}} \cdot 10^6$, ат	P_{N_2} , ат	P_{Ce_2} , ат
2123	2,55	1,65	$1,18 \cdot 10^{-7}$	—
2177	4,58	3,30	$2,33 \cdot 10^{-7}$	$1,95 \cdot 10^{-10}$
2177	1,31	1,99	$4,61 \cdot 10^{-8}$	$6,48 \cdot 10^{-11}$
2186	3,60	3,78	$1,21 \cdot 10^{-7}$	$2,43 \cdot 10^{-10}$

Энтальпия, приведенный потенциал, энтропия

Экспериментальных данных по энтальпии, приведенному потенциалу и энтропиям моонитридов редкоземельных элементов, скандия и иттрия в литературе нет. Самсонов [11] приводит оценочные

значения энтропии моонитридов скандия, иттрия и церия, которые соответственно равны 9,0; 11,0 и 11,7 э. е.

Энтальпия образования

Нейманн, Крёгер и Кунц [20] сжиганием в калориметрической бомбе определили энтальпию образования моонитридов скандия и иттрия: $\Delta H_{298}(\text{ScN}) = -68,0 \pm 5,0$ ккал/моль и $\Delta H_{298}(\text{YN}) = -71,5 \pm 5,0$ ккал/моль. Кубашевский и Эванс [21] оценили энтальпию образования моонитридов лантана и церия: $\Delta H_{298}(\text{LaN}) = -71,5 \pm 5$ ккал/моль, $\Delta H_{298}(\text{CeN}) = -78,0 \pm 6,0$ ккал/моль. По оценке Гшнейднера [14], энтальпия образования моонитридов лантана и скандия соответственно равна: $\Delta H_{298}(\text{LaN}) = -72,0 \pm 0,9$ ккал/моль и $\Delta H_{298}(\text{ScN}) = -71,2 \pm 4$ ккал/моль. По оценке Самсонова [11], энтальпия образования для моонитридов самария, гадолиния, диспрозия, иттербия и лутетия составляет $\Delta H_{298} = -75$ ккал/моль. Ву [22] из своих данных по испарению моонитрида европия рассчитал для энтальпии образования EuN $\Delta H_{1070} = -31,1 \pm 0,25$ ккал/моль. Значения энтальпии образования моонитридов редкоземельных элементов приведены в табл. 285.

Таблица 285

ЭНТАЛЬПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ МООНИТРИДОВ Р.З.Э.,
СКАНДИЯ И ИТТРИЯ

Нитрид *	$-\Delta H_{298}$, ккал/моль	Литератур- ный источник	Нитрид *	$-\Delta H_{298}$, ккал/моль	Литератур- ный источник
ScN	$68,0 \pm 5,0$ $71,5 \pm 4$	[20] [21]	LaN	$71,5 \pm 4$ $72,0 \pm 0,9$	[21] [14]
YN	$71,2 \pm 4$ $71,5 \pm 4$	[22] [20]	CeN	78,0	[21]

* Для SmN, GdN, DyN, ErN, YbN и LuN $-\Delta H_{298} = 75,0$ ккал/моль [11].

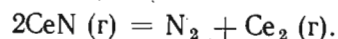
Изобарный потенциал образования

Келли [12] оценил температурную зависимость изобарного потенциала образования моонитридов лантана и церия:

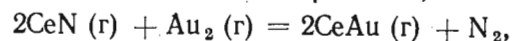
$$\Delta G(\text{LaN}) = -72\,100 + 25,0T \text{ (218—1000° К)},$$

$$\Delta G(\text{CeN}) = -78\,000 + 25,0T \text{ (298—1000° К)}.$$

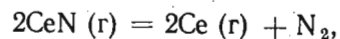
Гингрич [13] из своих данных по исследованию газовой фазы над системой Au—Ce—CeS—BN—C рассчитал энтальпию и приведенные потенциалы реакций ($\Delta\Phi' = -\frac{\Delta G_T - \Delta H_0^\circ}{T}$):



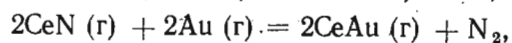
$$\Delta H_0^\circ = -36,1 \text{ ккал}, \Delta\Phi'_{2155} = -6,03 \text{ э. е.};$$



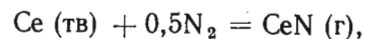
$$\Delta H_0^\circ = -83,7 \text{ ккал}, \Delta\Phi'_{2155} = -1,43 \text{ э. е.};$$



$$\Delta H_0^\circ = 23,1 \text{ ккал}, \Delta\Phi'_{2155} = 24,3 \text{ э. е.};$$



$$\Delta H_0^\circ = -136,0 \text{ ккал}, \Delta\Phi'_{2155} = -24,30 \text{ э. е.};$$



$$\Delta H_{298} = 90,1 \pm 4,0 \text{ ккал/моль}.$$

Глава VI

КАРБИДЫ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ, СКАНДИЯ И ИТТРИЯ

§ 19. КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА, ПЛОТНОСТЬ, ТЕМПЕРАТУРА ПЛАВЛЕНИЯ

Редкоземельные элементы образуют с углеродом карбиды состава Ln_3C , Ln_2C_3 и LnC_2 . Карбиды Ln_3C известны для самария, гадолиния, тербия, диспрозия, гольмия, эрбия, тулия, иттербия, лютеция и иттрия [1], полуторные карбиды Ln_2C_3 известны для лантана, церия, празеодима, неодима, самария, гадолиния, тербия, диспрозия и гольмия [1, 5], а дикарбиды LnC_2 образуют все редкоземельные элементы и иттрий [1, 5, 12]. Кроме того, описаны монокарбиды ScC [5, 10, 17], CeC [48] и $\text{YbC}_{0,95}$ [41] и карбиды $\text{YbC}_{1,25-1,41}$ и $\text{YbC}_{0,5}$ [41]. Сведения о границах фазовых областей карбидов чрезвычайно ограничены. Полуторные карбиды и дикарбиды имеют узкие области гомогенности [1], карбид иттрия Y_3C существует в области составов от $\text{YC}_{0,25}$ до $\text{YC}_{0,4}$.

Сведения о кристаллической структуре карбидов приведены в табл. 286.

Значения плотности и данные по температуре плавления карбидов редкоземельных элементов, скандия и иттрия приведены в табл. 287 и 288.

§ 20. ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА, ЭНТАЛЬПИЯ ВОЗГОНКИ

Давление насыщенного пара. Исследованием испарения карбидов р. з. э. и иттрия занимались многие авторы, используя в работе эффузионный метод Кнудсена, масс-спектрометрический или комбинированный: эффузионно-масс-спектрометрический. Образцы готовили синтезом из высокочистых металла и графита. Состав получаемых фаз контролировали химическим, рентгеновским, нейтронографическим, фотометрическим или флуоресцентным анализами. Масс-спектрометрическим и другими методами было показано, что пар над твердыми продуктами синтеза состоял в основном из газообразного металла с добавками $\text{MeC}_2(\text{г})$ и $\text{MeC}_4(\text{г})$.

Результаты и особенности методики отдельных работ сопоставлены в табл. 289.

Данные по давлению пара над карбидными фазами представлены в табл. 290.

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА КАРБИДОВ Р.З.Э., СКАНДИЯ И ИТРИЯ

Карбид	Кристаллическая структура	Параметры решетки при комнатной температуре, Å			Литератур- ный источник
		a	c		
1	2	3	4	5	
ScC	Гранецентр. кубич. Гексаг.	4,49 4,539 5,46	— — 10,24	[17] [10] [5]	
Y ₃ C	Гранецентр. кубич. То же	5,127±0,001 (В области, богатой Y) 5,102±0,002 (Для стехиом. состава)	— —	[1] [1]	
Y ₂ C	Объемноцентр. тетраг. То же	3,664±0,001 3,66	6,149±0,004 6,17	[1] [5]	
La ₂ C ₃	Объемноцентр. кубич. То же	8,8034±0,0004 * 8,8185±0,0004 ** 8,817	— — —	[1] [1] [2]	
LaC ₂	Объемноцентр. тетраг. То же	3,934±0,002 3,9322 *	6,572±0,003 6,5716 *	[1,2] [49]	
	»	3,9373 **	6,5722 **	[49]	
	»	3,934±0,002	6,568±0,006	[20]	
	Кубич.	6,0±0,1	—	[29]	
CeC	Гранецентр. кубич.	5,130	—	[48]	
Ce ₂ C ₃	Объемноцентр. кубич. То же	8,4476±0,0004 8,455±0,008	— —	[1]	
	»	8,4451±0,0003 (CeC _{1,492})	—	[42]	
Ce ₂ C ₃	Объемноцентр. кубич.	8,4456±0,0004 (CeC _{1,507})	—	[42]	

Продолжение табл. 286

1	2	3	4	5
CeC ₂	Объемноцентр. тетраг. То же » » Кубич.	3,878±0,001 3,874±0,003 3,878±0,001 3,88 3,885±0,004 (CeC _{1,997}) 5,939±0,002 (1423°K)	6,488±0,002 6,486±0,009 6,488±0,001 6,49 6,489±0,003 (CeC _{1,997})	[1] [20] [22] [5] [42]
Pr ₂ C ₃	Объемноцентр. кубич. То же	8,5731±0,0005 * 8,6072±0,0006 **	— —	[1] [1]
PrC ₂	Объемноцентр. тетраг. То же	3,855±0,002 3,86	6,434±0,004 6,44	[1] [5]
Nd ₂ C ₃	Объемноцентр. кубич. То же	8,5207±0,0011 * 8,5478±0,0006 **	— —	[1] [1]
NdC ₂	Объемноцентр. тетраг. То же	3,823±0,001 3,83	6,405±0,003 6,40	[1] [5]
Sm ₃ C	Гранецентр. кубич.	3,809±0,006	6,403±0,009	[20]
Sm ₂ C ₃	Объемноцентр. кубич. То же	5,172±0,010 8,3989±0,0012 8,4257±0,0012	— — —	[1] [1] [1]
SmC ₂	Объемноцентр. тетраг. То же	3,770±0,001 3,762±0,002	6,331±0,003 6,312±0,004	[1] [20]
Eu ₄ C	Кубич.	5,1416±0,0015	—	[7]
EuC ₂	»	5,961±0,001	—	[7]
Gd ₃ C	Гранецентр. кубич.	5,126±0,005	—	[1]
Gd ₂ C ₃	Объемноцентр. кубич. То же	8,3221±0,0005 * 8,3407±0,0006 **	— —	[1] [1]

1	2	3	4	5
GdC ₂	Объемноцентр. тетраг. То же	3,718±0,001 3,72	6,275±0,003 6,27	[1] [5]
Tb ₂ C	Гранецентр. кубич.	5,107±0,002	—	[1]
Tb ₂ C ₃	Объемноцентр. кубич.	8,2434±0,0005	—	[1]
TbC ₂	То же	8,2617±0,0006	—	[1]
Dy ₂ C	Объемноцентр. гексаг.	3,690±0,002	6,217±0,005	[1]
Dy ₂ C ₃	То же	3,69	6,21	[5]
Dy ₂ C ₂	Гранецентр. кубич.	5,079±0,005	—	[1]
Ho ₂ C ₃	Объемноцентр. кубич.	8,198±0,002*	—	[1]
HoC ₂	Объемноцентр. тетраг.	3,669±0,001	6,176±0,003	[1]
Er ₂ C	То же	3,64	6,15	[5]
Er ₂ C ₂	Гранецентр. кубич.	5,061±0,002	—	[1]
Tm ₂ C	Объемноцентр. кубич.	8,176±0,003**	—	[1]
Tm ₂ C ₂	Объемноцентр. тетраг.	3,643±0,001	6,139±0,002	[1]
Yb ₂ C	То же	3,62	6,11	[5]
YbC _{0,95}	Гранецентр. кубич.	5,034±0,001	—	[1]
YbC ₂	Объемноцентр. тетраг.	3,620±0,001	6,094	[1]
Lu ₂ C	То же	3,61	6,11	[5]
Lu ₂ C ₂	Гранецентр. кубич.	5,016±0,004	—	[1]
	Объемноцентр. тетраг.	3,600±0,002	6,047±0,007	[1]
	Гранецентр. кубич.	4,993±0,001	—	[1]
	Монокл.	5,0001	—	[4]
	Объемноцентр. тетраг.	a = 7,070; b = 7,850	c = 5,623; β = 90,99°	[4]
	То же	3,637±0,004	6,109±0,010	[1]
	Гранецентр. кубич.	3,62	6,09	[1]
	Объемноцентр. тетраг.	3,639	6,110	[4]
	То же	4,965±0,001	—	[1]
	Гранецентр. кубич.	3,563±0,001	5,964±0,006	[1]

* Для граничных составов Me₃C_{1-x}, Me₂C_{3-x}, MeC_{2-x}. ** Для граничных составов Me₃C_{1+x}, Me₂C_{3+x}, MeC_{2+x}.

Таблица 287

ПЛОТНОСТЬ КАРБИДОВ Р.З.Э., СКАНДИЯ И ИТРИЯ

Карбид	Плотность при комнатной температуре, г/см ³		Литературный источник	Карбид	Плотность при комнатной температуре, г/см ³		Литературный источник
	рентгеновская	пикнометрическая			рентгеновская	пикнометрическая	
ScC	4,045 3,59	3,06 3,60	[10] [5]	SmC ₂	6,434 6,48	— 6,42	[1] [5]
YC ₂	4,528 4,53	—	[1] [5]	Gd ₂ C ₃	8,024	—	[1]
La ₂ C ₃	6,081	—	[1]	GdC ₂	6,939 6,93	— 6,93	[1] [5]
LaC ₂	5,319 5,36	— 5,29	[1] [5]	Tb ₂ C ₃	8,335	—	[1]
CeC	7,483	—	[3]	TbC ₂	7,176 7,19	— 7,09	[1] [5]
Ce ₂ C ₃	6,969	—	[1]	DyC ₂	7,450 7,59	— 7,38	[1] [5]
CeC ₂	5,586 5,58	5,23 5,56	[4] [5]	HfC ₂ C ₃	8,922	—	[1]
Pr ₂ C ₃	6,621	—	[1]	HoC ₂	7,701 7,83	— 7,76	[1] [5]
PrC ₂	5,728 5,72	— 5,58	[1] [5]	ErC ₂	7,954 7,96	— 7,70	[1] [5]
Nd ₂ C ₃	6,902	—	[1]	TmC ₂	8,175	—	[1]
NdC ₂	5,970 5,98	— 5,93	[1] [5]	YbC ₂	8,097 8,20	— 7,97	[1] [5]
Sm ₂ C ₃	7,477	—	[1]	LuC ₂	8,728	—	[1]

Таблица 288

ТЕМПЕРАТУРА ПЛАВЛЕНИЯ КАРБИДОВ Р.З.Э., СКАНДИЯ И ИТРИЯ

Карбид	Температура плавления, °К	Литературный источник	Карбид	Температура плавления, °К	Литературный источник
ScC	2070	[15]	Nd ₂ C ₃	1900	[15]
YC ₂	>2573 2573±20 2570	[5] [18] [15]	NdC ₂	>2273 2480	[5] [15]
La ₂ C ₃	1700	[15]	SmC ₂	>2473 2500	[5] [15]
LaC ₂	>2273 2629	[5] [16]	GdC ₂	2473 2500	[5] [15]
CeC ₂	>2573 2500	[5] [15]	TbC ₂	2370	[15]
Pr ₂ C ₃	1830	[15]	DyC ₂	2520	[15]
PrC ₂	>2473 2390	[5] [15]	ErC ₂	2550	[15]
			TmC ₂	2450	[15]

Таблица 289
ИССЛЕДОВАНИЯ ИСПАРЕНИЯ СИСТЕМ Me—C

Система	Чистота компонентов *1	Твердая фаза	Метод анализа твердой фазы	Газообразная фаза
1	2	3	4	5
La—C [20, 34] *2	—	LaC ₂ +C+0,1% (ат.) O	Химический, рентгено-структурный [20]	La, LaC ₂ [20, 34]
Ce—C [20, 21, 34, 36, 37]	Ce (о. ч.), C (о. ч.) [20]	CeC ₂ +C+0,1% (ат.) O	То же	Ce [20, 21, 36]
Pr—C [20]	Pr (в. ч.), C (в. ч.) [20]	PrC ₂ [36]	—	CeC [37] CeC ₂ [20, 32] CeC ₄ [21, 36]
Nd—C [20, 23]	Nd (99,9%), C (в. ч.) [23]	NdC ₂ +0,1% (ат.) O [20]	Химический рентгено-структурный [20]	Pr, PrC ₂ , PrC ₄ [36]
Sm—C [20, 24—26]	Sm (99,6—99,9%), C (с. ч.) [20, 24—26]	SmC ₂ +Sm [26] SmC ₂ , Sm ₂ C ₃ +SmC ₂ [20, 24, 25]	Химический, рентгено-структурный, нейтронографический, фотометрический [20, 24, 25]	Nd, NdC ₂ [20, 23]
Eu—C [20, 25, 27]	—	EuC _{1.87} [27], EuC ₂ [20, 25]	Рентгеновский, химический [20, 25]	Sm [25]
Gd—C [35, 38]	Gd (99,97%), C (99,9%) [38] Gd (99,8%), C (с. ч.) [35]	GdC ₂ [38]	—	Eu, EuC ₂ (1%) [25, 28]
Dy—C [30]	Dy (99,9%), C (с. ч.) [30]	DyC ₂ [30]	—	Gd, GdC ₂ [35, 38]
Ho—C [20, 30, 36, 50]	Ho (99,9%), C (в. ч.) [30]	HoC ₂ [30], Ho ₂ C ₃ HoC ₂ [20]	—	Dy, DyC ₂ , DyC ₄ , следы DyO [30] Ho, HoC ₂ , HoC ₄ , следы HoO, HoF, [30, 36], Ho [20]

*1 О. ч. — особо чистый, в. ч. — высокой чистоты, с. ч. — спектральной чистоты. *2 Jackson D. D., Bedford R. G., Barton G. W., Jr. Univ. Calif. Radiation Lab. Rept. UCRZ-7362-1, 1963.

Продолжение табл. 289

1	2	3	4	5
Er—C [31]	Er (99,9%), C (с. ч.) [31]	ErC ₂ [31]	Рентгеновский [31]	Er, ErC ₂ [31]
Yb—C [32]	Yb (99,9%), C (с. ч.) [32]	YbC ₂ , Yb ₂ C ₃ [32]	Флюоресцентный, химический [32]	Yb, YbC ₂ [32]
Y—C [33]	Y (99%), C (с. ч.) [33]	YC ₂ [33]	—	Y, YC ₂ [33, 39] YC ₄ [39]

Таблица 290
ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА НАД КАРБИДАМИ Р.З.Э. И ИТТРИЯ

P _i (P _{общ})	Система	Метод	lg P (ат) = $\frac{A}{T} + B$		Температура, °K	Литературный источник
			-A	B		
1	2	3	4	5	6	7
Pr	Y—C	Масс-спектрометрический с методом Кнудсена	23 800	6,42	2075—2340	[33]
P _Y *	Y—C		24 230±850	9,45±0,35	2270—2550	[46]
P _{YC₂} *	Y—C		32 860±690	11,95±0,28	2270—2550	[46]
P _{YC₄} *	Y—C		44 560±2 380	14,72±0,96	2270—2550	[46]
P _{общ}	LaC ₂ —C	Метод Кнудсена	31 400±840	7,95±0,40	1910—2230	[20]
P _{La} *	LaC ₂ —C	Масс-спектрометрический с методом Кнудсена	26 020±310	10,162±0,140	1900—2600	[45]

Продолжение табл. 290

1	2	3	4	5	6	7
$P_{LaC_2}^*$	LaC_2-C	Масс-спектрометрический с методом Кнудсена	33 270±310	12,813±0,140	1900—2600	[45]
$P_{LaC_3}^*$	LaC_3-C		44 140±1 090	14,557±0,439	1900—2600	[45]
$P_{LaC_4}^*$	LaC_4-C		43010±460	15,067±0,190	1900—2600	[45]
P_{CeC_2}	CeC_2-C		32 950±870	9,39±1,09	1910—2310	[22]
$P_{общ}$	CeC_2-C	Масс-спектрометрический с методом Кнудсена	27 300±840	5,80±0,40	1920—2270	[20]
P_{Ce}	CeC_2-C		25 100±720	5,49±0,34	1990—2300	[21]
P_{CeC_2}	CeC_2-C		31 800±760	8,21±0,35	1990—2300	[21]
P_{CeC_4}	CeC_4-C		38 800±5 000	9,6±2,2	1990—2300	[21]
P_{Nd}	$Nd-C$	Масс-спектрометрический с методом Кнудсена	15 310±730	0,23±0,35	1950—2160	[23]
$P_{общ}$	NdC_2-C		19 700±120	3,57±0,06	1670—2330	[20]
P_{Sm}	SmC_2-C	Метод Кнудсена	14 296±88	4,086	1330—2051	[24]
P_{Sm}	SmC_2-C	То же	13 438±262	3,387±0,153	1400—2000	[25]
$P_{общ}$	SmC_2-C	Масс-спектрометрический с методом Кнудсена	13 800±170	3,61±0,09	1400—2080	[20]
P_{Sm}	SmC_2-Sm	Метод Кнудсена	13 922	3,782	1340—1860	[26]
P_{Sm}	SmC_2-C	Расчет из данных [24—26]	13 869	3,752	1330—2050	[26]

Продолжение табл. 290

1	2	3	4	5	6	7
P_{Eu}	EuC_2-C	Метод Кнудсена	14 730±983	3,108	1280—1560	[28]
$P_{общ}$	$EuC_{1,87}-C$	Масс-спектрометрический	11 163±273	4,03±0,38	1130—1600	[27]
P_{Eu}	$EuC_2-EuC_{2,1}$	Метод Кнудсена	11 610±172	3,28±0,15	1200—1700	[25]
$P_{общ}$	EuC_2-C	Масс-спектрометрический с методом Кнудсена	11 567±170	3,27±0,11	1300—1730	[20]
P_{Gd}	$Gd-C$	Метод Кнудсена	25 666±244	5,0768±0,1021	2165—2577	[35]
P_{Gd}	$Gd-C$		21 818±567	4,7015±0,2754	2174—2636	[35]
P_{Gd}	$Gd-C$		22 863±195	3,7392±0,0824	2141—2544	[35]
P_{Ho}	$Ho_2C_3-HoC_2$		22 355	7,34	1600—2170	[50]
P_{Ho}	HoC_2-C	Масс-спектрометрический с методом Кнудсена	19 480	3,84	1600—2170	[50]
P_{Ho}	$Ho-C$		18 470±100	3,43±0,05	2360—2560	[30]
P_{HoCa}	$Ho-C$		32 120±360	6,63±0,16	2360—2560	[30]
P_{Er}	ErC_2-C		20 441±77	4,567±0,039	1755—2500	[31]
P_{Yb}	YbC_2-C		11 120±140	4,147±0,110	1100—1550	[32]

* [P] — Н/м².

По данным Мотта [40], температура кипения YC_2 равна $4600^\circ C$. Энтальпия возгонки. Энтальпию возгонки дикарбидов YC_2 , LaC_2 , CeC_2 , NdC_2 , GdC_2 и HoC_2 из данных для испарения систем $Ln-C$ рассчитали в работах [20, 21, 30, 38, 45, 46]. Значения энтальпии возгонки приведены в табл. 291.

Таблица 291

ЭНТАЛЬПИЯ И ЭНТРОПИЯ ВОЗГОНКИ ДИКАРБИДОВ Р. З. Э.
И ИТРИЯ LnC_2 (тв) = LnC_2 (г)

Дикарбид	ΔH_f° , ккал/моль по II закону	ΔH_f° , ккал/моль		ΔS_f° , э. е.	Литератур- ный источник
		по II закону	по III закону		
YC_2	150 ± 3 ($2439^\circ K$)	—	—	55 ± 1	[46]
LaC_2	168 ± 8 ($298^\circ K$)	—	—	—	[46]
	159 ($1920-2270^\circ K$)	167	$156,8 \pm 1,1$	39	[20]
CeC_2	154 ± 1 ($2438^\circ K$)	164 ± 7	156 ± 5	—	[45]
	161 ± 3 ($2200^\circ K$)		—	—	*
	168 ($1900-2230^\circ K$)	177	$142,9 \pm 1,8$	45	[20]
	$145,5 \pm 3,5$ ($1990-2300^\circ K$)	—	—	38 ± 2	[21]
NdC_2	151 ± 4 ($1910-2310^\circ K$)	—	—	43 ± 5	[22]
	139 ($1670-2330^\circ K$)	149	$140,7 \pm 0,7$	32	[20]
GdC_2	$142,6 \pm 0,6$ ($2000-2430^\circ K$)	—	—	—	[38]
HoC_2	147 ± 2 ($2360-2560^\circ K$)	—	—	30 ± 1	[30]

* Jackson D. D., Bedford R. G., Barton G. W., Jr., Univ. Calif. Radiation Lab. Rept. UCRL-7362-1, 1963.

§ 21. ЭНТАЛЬПИЯ, ЭНТРОПИЯ, ПРИВЕДЕННЫЙ ПОТЕНЦИАЛ

Энтальпия. Энтальпии газообразных карбидов YC_2 , YC_4 , LaC_2 , LaC_4 , CeC_2 , CeC_4 , PrC_2 , NdC_2 , GdC_2 , TbC_2 и Er_2C и твердых YC_2 и LaC_2 были рассчитаны в работах [21, 31, 44-47]. Значения энтальпии приведены в табл. 292.

Приведенный потенциал. Приведенный потенциал Φ' газообразных карбидов YC_2 , YC_4 , LaC_2 , LaC_4 , CeC_2 , CeC_4 , PrC_2 , NdC_2 , GdC_2 , TbC_2 , DyC_2 , DyC_4 , HoC_2 , HoC_4 и ErC_2 рассчитали в работах [20, 21, 30, 31, 33, 44-47]. Эти величины получены из данных для испарения систем $Ln-C$ с использованием литературных данных и приведены в табл. 293.

Таблица 292
ЭНТАЛЬПИЯ $H_T^\circ - H_0^\circ$ КАРБИДОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Соединение	$H_T^\circ - H_0^\circ$, ккал/моль											Литератур- ный источник	
	298,15	1800	1900	2000	2100	2200	2300	2400	2500	2600	2700		2800
YC_2 (тв)	—	30,94	33,32	35,73	38,17	40,64	43,14	45,68	48,25	50,85	53,48	56,14	[46]
YC_2 (г)	2,50	22,85	24,30	25,76	27,22	28,68	30,15	31,61	33,08	34,55	36,03	37,50	[46]
YC_4 (г)	3,87	39,79	42,39	45,00	47,62	50,24	52,87	55,50	58,14	60,78	63,42	66,07	[46]
LaC_2 (тв)	2,92	—	—	32,29	34,37	36,45	38,58	40,70	42,85	45,03	—	—	[45]
LaC_2 (г)	2,48	24,16	25,68	27,19	28,71	30,22	31,74	33,25	34,76	36,27	37,78	39,29	[45]
LaC_4 (г)	—	—	—	—	26,96	28,42	29,88	31,34	32,81	—	—	—	[47]
LaC_4 (г)	3,70	40,84	43,51	46,18	48,85	51,52	54,20	56,87	59,55	62,23	64,91	67,59	[45]
CeC_2 (г)	2,468	25,90	27,68	29,47	31,26	33,04	34,82	36,60	38,37	—	—	—	[21]
	—	—	—	25,49	26,94	28,40	29,86	31,32	31,78	—	—	—	[47]
CeC_4 (г)	3,676	45,52	45,46	48,39	51,34	54,28	57,22	60,16	63,10	—	—	—	[21]
PrC_2 (г)	—	—	—	—	26,93	28,38	29,85	31,30	31,77	—	—	—	[47]
NdC_2 (г)	—	—	—	—	26,93	28,38	29,84	31,30	31,77	—	—	—	[47]
GdC_2 (г)	—	—	—	25,47	26,92	28,37	29,83	31,29	—	—	—	—	[44]
TbC_2 (г)	—	—	—	25,46	26,92	28,37	29,83	31,28	—	—	—	—	[44]
ErC_2 (г)	—	22,985	24,49	26,01	27,54	29,08	30,63	32,185	33,75	35,33	36,91	—	[31]

Таблица 293
ПРИВЕДЕННЫЙ ПОТЕНЦИАЛ Φ КАРБИДОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ И ИТРИЯ

Соединение	$-(G_T^0 - H_0^0)/T, \text{ э. е.}$										Литератур- ный источник
	298,15	1200	1400	1600	1800	1900	2000	2100	2200		
YC ₂ (тв)	—	—	—	—	—	32,44	33,35	34,23	35,08	[33]	
YC ₃ (r)	—	—	—	—	—	72,23	72,91	73,55	74,15	[33]	
YC ₄ (r)	52,46	—	—	—	71,55	72,24	72,90	73,53	74,14	[46]	
LaC ₂ (тв)	58,30	—	—	—	90,16	91,36	92,51	93,61	94,67	[46]	
LaC ₃ (r)	—	29,1	31,7	33,9	35,8	—	37,5	—	39,1	[20]	
LaC ₄ (r)	—	—	—	72,3	73,9	36,64	37,50	38,29	39,10	[45]	
LaC ₅ (r)	54,26	—	—	—	73,95	74,68	75,4	76,04	76,8	[20]	
LaC ₆ (r)	—	—	—	—	—	—	75,37	76,04	76,68	[45]	
CeC ₂ (тв)	58,95	—	—	37,7	39,8	92,07	93,25	94,38	95,46	[47]	
CeC ₃ (r)	—	32,7	35,4	72,2	73,8	—	41,6	—	43,3	[45]	
CeC ₄ (r)	55,81	—	—	—	75,78	76,56	77,31	78,03 _s	78,73	[20]	
PrC ₂ (r)	60,44	—	—	—	—	92,51 _s	93,80	94,54	95,14	[47, 44]	
NdC ₂ (тв)	—	—	—	—	—	—	—	96,22	97,36 _s	[21]	
NdC ₃ (r)	—	33,7	36,4	38,7	40,8	—	42,7	75,08	75,68	[47]	
NdC ₄ (r)	—	—	—	72,4	74,0	—	75,4	—	76,8	[20]	
SmC ₂ (тв)	—	—	—	—	—	—	—	75,55	76,15	[47]	
EuC ₂ (тв)	—	31,9	34,3	36,6	38,7	—	40,4	—	—	[20]	
GdC ₂ (r)	—	32,7	35,2	37,4	39,4	—	41,2	—	—	[20]	
TbC ₂ (r)	—	29,58	32,11	34,43	36,57	—	38,56	—	40,42	[35]	
DyC ₂ (r)	—	—	—	—	—	—	76,24	76,87	77,47	[44]	
DyC ₃ (r)	—	—	—	—	—	—	76,02	76,65	77,24	[44]	
DyC ₄ (r)	—	—	—	—	—	—	77,79	78,43	79,04	[30]	
HoC ₂ (r)	—	—	—	—	—	—	95,62	96,72	97,78	[30]	
HoC ₃ (r)	—	—	—	—	—	—	77,83	78,47	79,08	[30]	
HoC ₄ (r)	—	—	—	—	—	—	95,66	96,76	97,82	[30]	
ErC ₂ (r)	—	—	—	—	76,51 _s	77,21	77,87	78,51	79,12	[31]	

Продолжение табл. 293

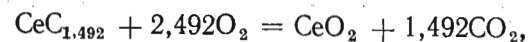
Соединение	$-(G_T^0 - H_0^0)/T, \text{ э. е.}$									
	2300	2400	2500	2600	2700	2800	2900	3000		
YC ₂ (тв)	35,92	36,72	—	—	—	—	—	—	—	—
YC ₃ (r)	74,73	75,28	—	—	—	—	—	—	—	—
YC ₄ (r)	95,69	96,67	75,82	76,34	76,84	77,33	—	—	—	—
LaC ₂ (тв)	—	40,6	97,62	98,53	99,42	100,27	—	—	—	—
LaC ₃ (r)	39,84	40,61	—	41,99	—	—	—	—	—	—
LaC ₄ (r)	—	78,0	41,30	—	—	—	—	—	—	—
LaC ₅ (r)	77,29	77,88	78,44	78,99	79,52	80,03	—	—	—	—
LaC ₆ (r)	74,94	75,50	76,03	—	—	—	—	—	—	—
CeC ₂ (тв)	96,51	97,51	98,48	99,42	100,33	101,20	—	—	—	—
CeC ₃ (r)	—	44,8	—	—	—	—	—	—	—	—
CeC ₄ (r)	79,40	77,8	—	—	—	—	—	—	—	—
PrC ₂ (r)	75,71	80,05	80,67	—	—	—	—	—	—	—
NdC ₂ (тв)	98,46 _s	76,27	76,80	—	—	—	—	—	—	—
NdC ₃ (тв)	76,25	76,80	100,55 _s	—	—	—	—	—	—	—
NdC ₄ (r)	—	46,0	77,34	—	—	—	—	—	—	—
NdC ₅ (r)	—	78,0	—	—	—	—	—	—	—	—
SmC ₂ (тв)	76,73	77,28	77,81	—	—	—	—	—	—	—
EuC ₂ (тв)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
GdC ₂ (r)	—	42,17	—	43,82	—	—	—	—	—	46,88 [*]
TbC ₂ (r)	78,04	78,59	—	—	—	—	—	—	—	—
DyC ₂ (r)	77,82	78,37	—	—	—	—	—	—	—	—
DyC ₃ (r)	79,63	80,20	80,75	81,28	81,79	82,29	82,77 _s	83,24 _s	83,71 _s	84,18 _s
DyC ₄ (r)	98,80	99,79	100,74	101,66	102,56	103,42	104,26	105,07 _s	105,88 _s	106,69 _s
HoC ₂ (r)	79,67	80,24	80,79	81,32	81,83 _s	82,33 _s	82,82 _s	83,29 _s	83,76 _s	84,23 _s
HoC ₃ (r)	98,84 _s	99,83	100,78	101,70 _s	102,60	103,46	104,30	105,12	105,88 _s	106,69 _s
ErC ₂ (r)	79,71	80,28	80,83	81,36	81,88	—	—	—	—	—

* $-(G_T - H_{298}^0)/T$.

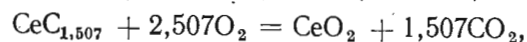
Э н т р о п и я. Численные значения низкотемпературных теплот емкостей карбидов в литературе не приводятся, имеются лишь графики мелкого масштаба. В литературе нет также данных по энтропиям твердых карбидов р. з. э. Энтропии дикарбидов церия и иттербия из данных для испарения систем Ce—C и Yb—C были рассчитаны в работах [21, 32]: $S_{298}^{\circ}(\text{CeC}_{2\text{тв}}) = 18,9$ э. е. [21] и $S_{298}^{\circ}(\text{YbC}_{2\text{тв}}) = 19,2 \pm 1,4$ э. е. [32].

§ 22. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ И РЕАКЦИЙ С УЧАСТИЕМ КАРБИДОВ

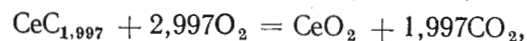
Э н т а л п и я о б р а з о в а н и я. Бейкер с соавторами [42] сжигал в калориметрической бомбе карбиды церия $\text{CeC}_{1,492 \pm 0,012}$, $\text{CeC}_{1,507}$ и $\text{CeC}_{1,997}$ и определял энтальпию реакций:



$$\Delta H_{298} = -380,26 \pm 0,15 \text{ ккал};$$



$$\Delta H_{298} = -380,41 \pm 1,03 \text{ ккал};$$



$$\Delta H_{298} = -425,25 \pm 0,62 \text{ ккал}.$$

Из этих данных они получили для энтальпии образования значения $\Delta H_{298}^{\circ}(\text{CeC}_{1,5}) = -21,1 \pm 0,7$ ккал/моль и $\Delta H_{298}^{\circ}(\text{CeC}_2) = -23,2 \pm 1,3$ ккал/моль.

Э н т а л п и я о б р а з о в а н и я YC_2 , LaC_2 , CeC_2 , NdC_2 , SmC_2 , EuC_2 , GdC_2 , DyC_2 , $\text{HoC}_{1,5}$, HoC_2 , ErC_2 и YbC_2 из данных для испарения систем Ln—C рассчитаны в [20—22, 25—28, 30—33, 35, 36, 38, 39, 45—46]. Эти данные приведены в табл. 294.

Т а б л и ц а 294

ЭНТАЛПИЯ И ЭНТРОПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ КАРБИДОВ Р. З. Э. И ИТТРИЯ ПО РЕАКЦИИ $\text{Ln}(\text{тв}) + n\text{C}(\text{тв}) = \text{LnC}_n(\text{тв})$ ИЗ ДАННЫХ ПО ИСПАРИЕНИЮ

Соединение	$-\Delta H_{298}^{\circ}$, ккал/моль	$-\Delta S_{298}^{\circ}$, кал/(моль·град)	Литературный источник
1	2	3	4
YC_2	22±4	—	[39]
	22±4	—	[46]
	23±5	—	[33, 46]
	27±6	—	[33]
LaC_2	21±6	—	[45]
	19	6,1±1,5	[20]

Продолжение табл. 294

1	2	3	4
CeC_2	23,2±1,3 *	—	[42]
	25	6,5	[20]
	15±5	—	[21]
	17	—	[22]
$\text{CeC}_{1,5}$	21,1±0,7 *	—	[42]
NdC_2	12,5±2,5	1,0	[20]
SmC_2	15,6±1,6	6,7±1,5	[20]
	15,2±2,0	—	[25]
	23,4±2,0	—	[26]
EuC_2	16,0±1,3	5,2±1,5	[20]
EuC_2	16,1±1,0	—	[25]
	9,5±1,8	—	[27]
	9,17±1,15	—	[39]
GdC_2	23,8±1,3	—	[38]
	27,8±2,1	—	[38]
	30±9	17±2	[35]
DyC_2	11±1	—	[30]
HoC_2	19,8	—	[36]
	21±1	—	[30]
	19,6	—	[50]
$\text{HoC}_{1,5}$	5,6	—	[36]
ErC_2	18,5±0,4	—	[31]
YbC_2	18,0±1,0	—	[32]

* Метод сжигания в калориметрической бомбе.

В случаях, когда имеются несколько значений энтальпии образования, наиболее предпочтительные помещены в табл. 294 первыми.

И з о б а р н ы й п о т е н ц и а л о б р а з о в а н и я. Изобарный потенциал образования дикарбидов иттербия из данных для испарения системы Yb—C рассчитали Хашке и Эйк [32]: $\Delta G_{298}^{\circ}(\text{YbC}_{2\text{тв}}) = -18,6 \pm 1,2$ ккал/моль. Температурную зависимость изобарного потенциала образования дикарбидов и полуторных карбидов лантана, церия, празеодима и неодима определили Андерсон и Бэгшоу [43]. Они измеряли э. д. с. электрохимических ячеек типа Ln , $\text{LnF}_3/\text{CaF}_2/\text{LnF}_3$, LnC_2 , C и Ln , $\text{LnF}_3/\text{CaF}_2/\text{LnF}_3$, Ln_2C_3 , LnC_2 и из своих данных получили для реакций образования карбидов $m\text{Ln} + n\text{C} = \text{Ln}_m\text{C}_n$:

$$\text{LaC}_2: \Delta G = -57\,441 (\pm 981) + 28,45 (\pm 0,97) T (894-1145^\circ \text{K}),$$

$$\text{CeC}_2: \Delta G = -54\,018 (\pm 3876) + 24,96 (\pm 3,78) T (982-1079^\circ \text{K}),$$

ЭНТАЛЬПИЯ РЕАКЦИЙ С УЧАСТИЕМ КАРБИДОВ Р.З.Э. И ИТРИЯ ИЗ ДАННЫХ ПО ИСПАРЕНИЮ

Таблица 295

Реакция	ΔH_f° , ккал/моль по II закону	ΔH_0° , ккал/моль			Литератур- ный источник
		по II закону	по III закону	рекомендуемые значения	
1	2	3	4	5	6
$Y(r) + 2C(тв) = YC_2(r)$	$39,1 \pm 2,3$ (2190° K) $39,8 \pm 3$ (2439° K)	42 ± 4 43 ± 3	41 ± 3 46 ± 4	—	[33] [46]
$Y(r) + 4C(тв) = YC_4(r)$	94 ± 14 (2470° K)	96 ± 16	—	—	[46]
$YC_2(тв) = Y(r) + 2C(тв)$	111 ± 4 (2439° K) 124 ± 7 (298° K)	—	90 ± 4	—	[46] [46]
$YC_2(тв) + 2C(тв) = YC_4(r)$	202 ± 11 (2470° K) 220 ± 20 (298° K)	—	—	—	[46] [46]
$La(r) + 2C(тв) = LaC_2(r)$	$33 \pm 0,6$ (2438° K)	39 ± 2	39 ± 5	—	[45]
$La(r) + 3C(тв) = LaC_3(r)$	83 ± 4 (2493° K)	88 ± 7	—	—	[45]
$La(r) + 4C(тв) = LaC_4(r)$	77 ± 4 (2438° K)	81 ± 4	76 ± 5	—	[45]
$LaC_2(тв) = La(r) + 2C(тв)$	120 (1920—2270° K)	122	$117,6 \pm 1$	—	[20]
$LaC_2(тв) = La(r) + 2C(тв)$	120 ± 1 (2438° K)	127 ± 6	117 ± 5	—	[45]
$Ce(r) + 2C(тв) = CeC_2(r)$	$129,6$ (2200° K)	—	—	—	*
$Ce(r) + 2C(тв) = CeC_2(r)$	$31,4 \pm 1,1$ (2130° K)	$35,6 \pm 1,1$ $33,1 \pm 0,7$	$33,8 \pm 0,2$ 33 ± 3	$34,7 \pm 1,1$	[21] [36]
$Ce(r) + 4C(тв) = CeC_4(r)$	47 (2000° K)	—	—	—	*
$CeC_2(r) + 2C(тв) = CeC_4(r)$	$37,3 \pm 4$ (2240° K)	$35,8 \pm 4$	$33,5 \pm 0,1$	70 ± 7 $34,6 \pm 4$	[36] [21]

Продолжение табл. 295

1	2	3	4	5	6
$CeC_2(тв) = Ce(r) + 2C(тв)$	135 (1900—2230° K) $114,8 \pm 3,3$ (2130° K) $116,2 \pm 3,3$ (298° K)	138	$113,3 \pm 1,5$	—	[20]
$Pr(r) + 2C(тв) = PrC_2(r)$	$40,4 \pm 0,6$ (1900—2150° K)	—	—	39 ± 4	[21] [21] [36]
$Nd(r) + 2C(тв) = NdC_2(r)$	89,4 ± 0,6 (1670—2330° K)	51,4 ± 2,8 94,3 ± 1,0	—	—	[23] [20]
$NdC_2(тв) = Nd(r) + 2C(тв)$	$62,1 \pm 2,4$ (1531° K) $62,8 \pm 1,4$ (1549° K)	—	$95,8 \pm 0,4$	—	[24] [25]
$SmC_x(тв) = Sm(r) + x Sm C_{x+1,5}(тв)$	$76,3 \pm 2,2$ (1490° K) $78,2 \pm 2,3$ (1508° K)	—	—	—	[24] [25]
$x = (1,7 \div 2,0) \pm 0,1$	$64,2 \pm 1,7$ (1665° K) $66,4 \pm 1,7$ (1683° K)	—	—	—	[24] [25]
$x = (2,0 \div 2,1) \pm 0,1$	$57,1 \pm 1,1$ (1874° K) $58,2 \pm 1,1$ (1892° K)	—	—	—	[24] [25]
$x = (2,1 \div 9) \pm 1$	$53,7 \pm 1,0$ (1790° K) $55,2 \pm 1,0$ (1808° K)	—	—	—	[24] [25]
$x = (9 \div 23) \pm 5$	$64,7 \pm 0,1$ (1663° K)	—	—	—	[24] [25]
$x = (23 \div 320) \pm 70$	$61,5 \pm 1,2$ (1400—2000° K)	—	—	—	[25]
$x = (320 \div 2000) \pm 400$	$63,8 \pm 1,4$ (298° K) $65,2 \pm 0,4$	—	—	—	[25] [24]
$SmC_2(тв) = Sm(r) + 2C(тв)$	$1330-2051^\circ K$ $63,7 \pm 0,4$ (1300—2050° K) $72,0 \pm 2$ (298° K) $63,3 \pm 0,8$ (1400—2080° K)	—	—	—	[26] [26] [20]

1	2	3	4	5	6
EuC ₂ (тв) = Eu (r) + 2C (тв)	51,2±2,0 (298° K) 58,4±1,0 (298° K) 54,9±3,2 (298° K) 51,22±0,8 (298° K) 52,9±0,8 (1300—1730° K) 60,7±1,9 (2340° K) 40,4±4,4 (2495° K) 74,1±1,5 (2310° K) 82,9±1,5 (298° K) 57,8±8 (2260° K) 62,1±0,6 (2275° K)	— — — 58,4±1,0 — — 64,0±1,9 38,9±4,4 — — 64,3±0,6 — 62,6±2,5	— — — 60,8±0,4 — — 63,9±0,3 38,3±0,2 — — 64,8±0,8 37,2±0,2 — 62,4±0,3	— — — — — 64,0±1,9 38,5±4,4 — — 64,5±1,0 — — —	[27] [25] [27] [39] [20] [30] [30] [30] [30] [36] [30] [30] [30] [31] [31] [31] [32] [32] [44] [44] [47] [47] [47] [47]
Dy (r) + 2C (тв) = DyC ₂ (r) DyC ₂ (r) + 2C (тв) = DyC ₄ (r) DyC ₂ (тв) = Dy (r) + 2C (тв)	— — —	— — —	— — —	— — —	— — —
Ho (r) + 2C (тв) = HoC ₂ (r) HoC ₂ (r) + 2C (тв) = HoC ₄ (r) HoC ₂ (тв) = Ho (r) + 2C (тв)	84,5±0,5 (2045° K) 93,0±0,5 (298° K) 59,2±2,5 (2325° K) 93,53±0,35 (1995° K) 101,1±0,35 (298° K) 50,89±0,64 (1325° K) 54,3±1,0 (298° K)	— — — — — — — —	— — — — — — — —	— — — — — — — —	— — — — — — — —
Er (r) + 2C (тв) = ErC ₂ (r) ErC ₂ (тв) = Er (r) + 2C (тв)	— —	— —	— —	— —	— —
YbC ₂ (тв) = Yb (r) + 2C (тв)	—	—	—	—	—
CeC ₂ (r) + Gd (r) = Ce (r) + GdC ₂ (r) GdC ₂ (r) + Tb (r) = Gd (r) + TbC ₂ (r) CeC ₂ (r) + La (r) = Ce (r) + LaC ₂ (r) CeC ₂ (r) + Pr (r) = Ce (r) + PrC ₂ (r) CeC ₂ (r) + Nd (r) = Ce (r) + NdC ₂ (r) PrC ₂ (r) + Nd (r) = NdC ₂ (r) + Pr (r)	1,9±3 (2325° K) 12,4±4,8 (2345° K) 18,1±2,0 (2310° K) 6,2±1,4 (2283° K)	— — — — — —	— — — — — —	— — — — — —	— — — — — —

* Jackson D. D., Bedford R. G., Barton G. W., Jr., Univ Calif. Radiation Lab. Rept. UCRL-7362-1, 1963.

$\Delta G = -57\,633 (\pm 4659) + 28,33 (\pm 4,07) T$, (1083—1208° K),
 PrC_2 : $\Delta G = -46\,573 (\pm 2100) + 18,77 (\pm 1,87) T$, (1040—1239° K),
 NdC_2 : $\Delta G = -36\,660 (\pm 687) + 8,37 (\pm 0,59) T$, (1079—1244° K),
 La_2C_3 : $\Delta G = -113\,234 (\pm 1794) + 55,21 (\pm 1,73) T$, (1009—1145° K),
 Ce_2C_3 : $\Delta G = -102\,104 (\pm 7455) + 44,17 (\pm 6,48) T$, (1109—1208° K),
 Pr_2C_3 : $\Delta G = -101\,202 (\pm 4856) + 46,79 (\pm 4,34) T$, (1052—1170° K),
 Nd_2C_3 : $\Delta G = -83\,274 (\pm 1901) + 25,65 (\pm 1,68) T$, (1079—1164° K).

Энтальпии реакций с участием карбидов и энергия диссоциации. Из данных по испарению системы Ln—C и данных масс-спектрометрического изучения обменных реакций в газовой фазе [20, 21, 23—27, 30—34, 36, 44—47] рассчитаны энтальпии большого числа реакций с участием карбидов и энергии диссоциации некоторых газообразных дикарбидов и тетракарбидов. Эти данные приведены в табл. 295 и 296.

Таблица 296

ЭНЕРГИЯ ДИССОЦИАЦИИ ГАЗООБРАЗНЫХ КАРБИДОВ Р. З. Э.

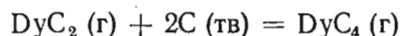
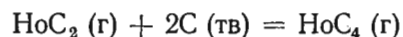
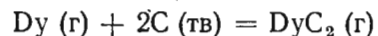
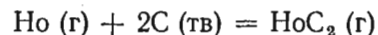
И ИТРИЯ ПО РЕАКЦИЯМ

 $\text{Ln C}_2 (\text{r}) = \text{Ln} (\text{r}) + \text{C}_2 (\text{r})$ и $\text{C}_4 \text{ Ln} (\text{r}) = \text{Ln} (\text{r}) + 2\text{C}_2 (\text{r})$

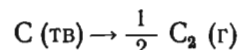
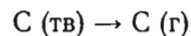
Соединение	D_0° , ккал/моль			Литературный источник
	по II закону	по III закону	рекомендуемые значения	
YC ₂	155±6	156±5	156±5	[33]
YC ₄	—	—	152±5	[46]
LaC ₂	151 152	159 158	320±5	[46]
LaC ₄	—	—	—	[34]
CeC ₂	—	—	160±2	[20]
PrC ₂	—	—	160±3	[45]
NdC ₂	142	152	318±4	[47]
GdC ₂	—	—	162±2	[45]
TbC ₂	—	—	158±6	[21]
DyC ₂	—	—	151±3	[36]
HoC ₂	—	—	—	[47]
ErC ₂	—	—	144±3	[20]
			144±3	[47]
			151±3	[44]
			150±3	[44]
			133±2,8	[30]
			133±2,2	[30]
			135±3,5	[31]

Балдуччи и сотр. исследовали термодинамические свойства систем Ho—C, Dy—C [30], Er—C [31] масс-спектрометрическим методом в сочетании с эффузионным методом Кнудсена.

Из выборочных значений энтальпий реакций



и энтальпий сублимации



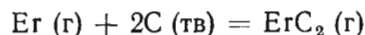
Могут быть вычислены энергия связи и энергия атомизации газообразных дикарбида и тетракарбида гольмия и диспрозия. Энтальпия сублимации при 0° К по первой схеме равна $169,6 \pm \pm 0,5$ ккал/моль, и по второй схеме 197 ± 2 ккал/моль [49]. Вычисленные значения энергии связи и энергии атомизации газообразных веществ приведены в таблице 297.

Таблица 297

ЭНЕРГИИ СВЯЗИ И АТОМИЗАЦИИ ГАЗООБРАЗНЫХ КАРБИДОВ
РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ, ККАЛ/МОЛЬ

Металл М	$D_0^\circ (\text{M}-\text{C}_2)$	$\Delta H_{0, \text{ат}}^\circ (\text{MC}_2)$	$\Delta H_{0, \text{от}}^\circ (\text{MC}_4)$
Ho	$133 \pm 2,2$	$274,7 \pm 1,4$	$576,7 \pm 2,3$
Dy	$133 \pm 2,8$	$275 \pm 2,2$	$575,9 \pm 2,9$

Для энтальпии реакции



было выбрано среднее значение $62,5 \pm 2,6$ ккал/моль, вычисленное из величин, полученных по II и III законам термодинамики. Комбинируя это значение с энтальпией возгонки углерода при 0° К по двум схемам, приведенной в JANAF [49], возможно вычислить энергию связи $\text{Er}-\text{C}_2$ и энергию атомизации газообразного дикарбида эрбия. Рассчитанные таким образом значения равны $D_0^\circ (\text{Er}-\text{C}_2) = 135 \pm 3,2$ и $\Delta H_{0, \text{ат}}^\circ (\text{ErC}_2) = 276,7 \pm 2,7$ ккал/моль.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ К ГЛАВЕ I

1. International Union of Pure and Applied Chemistry. Information Bulletin, N 14B, 1961, p. 1—4.
2. Barson F., Legvold S., Spedding F. H.—«Phys. rev.», 1957, v. 105, p. 418.
3. Амоненко В. М., Павлов В. С.—«Изв. АН СССР. Металлы», 1968, № 5, с. 212—214.
4. Spedding F. H., Daane A. H., Herrmann K. W.—«J. Metals», 1957, v. 9, p. 895.
5. Сплавы редкоземельных металлов. М., Изд-во АН СССР, 1962. 267 с. с ил. Авт.: Е. М. Савицкий, В. Ф. Терехова, И. В. Буров и др.
6. Гонимберг М. Г., Шаховский Т. П., Бутузов В. П.—ЖФХ, 1957, т. 31, с. 350.
7. Hargue C. J., Yakel H. L., Jetter L. K.—«Acta Cryst.», 1957, v. 10, p. 832.
8. Spedding F. H., McKeown J. J., Daane A. H.—«J. Phys. Chem.», 1960, v. 64, p. 287.
9. Spedding F. H., Daane A. H. Chap. 5, p. 413 in «Progress in Nuclear Energy», v. 5, Ser. 5, London, 1956.
10. Beandry B. J.—«J. Less-Common Metals», 1968, v. 14, N 3, p. 370—372.
11. Самсонов Г. В.—ДАН СССР, 1968, т. 18, № 2, с. 377—380.
12. Shimura K.—«Japan J. Appl. Phys.», 1969, v. 8, N 7, p. 870—875.
13. Cohen R. L., Hüfner S., West K. W.—«Phys. Letters», 1969, v. A28, N 8, p. 582—583.
14. Гшнейднер К. А. Сплавы редкоземельных металлов. М., «Мир», 1965. 427 с. с ил.
15. Muthmann W., Weiss L.—«Liebig's Ann.», 1904, Bd 331, S. 1.
16. Onstott E. I.—«J. Amer. Chem. Soc.», 1953, v. 75, p. 5128.
17. Trombe F.—«Compt. rend.», 1945, v. 220, p. 603.
18. Редкоземельные металлы. Под ред. Л. Н. Комиссаровой и В. Е. Плющева. М., ИЛ, 1957. 419 с. с ил.
19. Smith J. F., Cjevre J. A.—«J. Appl. Phys.», 1960, v. 31, N 4, p. 645.
20. Kremers H. G., Stewens R. G.—«J. Am. Chem. Soc.», 1923, v. 45, p. 614.
21. Hirsch A.—«Trans. Am. Electrochem. Soc.», 1911, v. 20, p. 54.
22. Spedding F. H., Daane A. H.—«Metallurgical Rev.», 1960, v. 5, N 19, p. 297—348.
23. Spedding F. H., Hanak J. J., Daane A. H.—«J. Less-Common Metals», 1961, v. 3, p. 110.
24. Trombe F., Foex M.—«Compt. rend.», 1951, v. 232, p. 63.
25. Trombe F., Foex M.—«Compt. rend.», 1952, v. 235, p. 163.
26. Foex M.—«Compt. rend.», 1952, v. 235, p. 42.
27. Meyerhoff R. W., Smith J. E.—«J. Appl. Phys.», 1962, v. 33, N 1, p. 219.
28. Терехова В. Ф., Савицкий Е. М. Иттрий. М., «Наука», 1967. 160 с. с ил.
29. Barson F., Legvold S., Spedding F. H.—«Phys. Rev.», 1957, v. 105, p. 418—424.
30. Савицкий Е. М., Дашковский А. И.—«Металлургия и металловедение чистых металлов». Вып. 2. М., Атомиздат, 1960. 335 с. с ил.
31. Banister J. R., Legvold S., Spedding F. H.—«Phys. Rev.», 1954, v. 94, N 5, p. 1140—1142.
32. Smith J. F., Carlson C., Spedding F. H.—«J. Metals», 1957, v. 9, p. 1212.
33. Bridgmen P. W.—«Proc. Am. Acad. Art. Sci.», 1954, v. 83, p. 1.
34. Hanaman F.—«Intern. Z. Metallg.», 1915, Bd 7, S. 174.
35. Mott W. R.—«Trans. Am. Electrochem. Soc.», 1918, v. 34, p. 55.
36. Guertler W., Pirani M.—«Z. Metallkunde», 1919, Bd 11, S. 1.

37. Spedding F. H., Daane A. H. The Rare Earths. N.—Y.—London, John Wiley and Sons, Inc., 1961. 641 p. with ill.
38. Гшнейднер К. А. Свойства и применение РЗМ. Под ред. Е. М. Савицкого. М., ИЛ, 1960. 95 с. с ил.
39. Carlson O. N., Haefling J. A., Schmidt F. A.—«J. Electrochem. Soc.», 1950, v. 107 (6), p. 540.
40. Spedding F. H., Daane A. H.—«J. Metals», 1954, v. 6 (5), p. 504.
41. Parkinson D. H., Simon F. E., Spedding F. H.—«Proc. Roy. Soc.», 1951, v. 207, p. 137.
42. Jonston R. G. et al.—«J. Chem. Phys.», 1956, v. 25, p. 917.
43. Stull D. R., Sinke G. C. Thermodynamic properties of the elements. Am. Chem. Soc., Washington, 1947.
44. Griffel M., Skochdopole R. E., Spedding F. H.—«Phys. Rev.», 1954, v. 93, p. 657.
45. White D.—«J. Phys. Chem.», 1961, v. 65, p. 1404.
46. Wakefield G. E., Daane A. H., Spedding F. H.—«J. Chem. Phys.», 1967, v. 47, N 12, p. 4994—4999.
47. Mott W. R.—«Trans. Amer. Electrochem. Soc.», 1918, v. 34, p. 555.
48. Eash D. T., Carlson O. N.—«Trans. ASM», 1960, v. 52, p. 1097.
49. Herrick C. C.—«J. Less-Common Metals», 1964, v. 7, № 5, p. 330—335.
50. Хаберманн С. Е., Даане А. Н.—«J. Chem. Phys.», 1964, v. 41, N 9, p. 2818—2827.
51. Круглих А. А., Ковтун Г. П., Павлов В. С.—«Укр. физ. ж.», 1965, т. 10, № 4, с. 432—435.
52. Ковтун Г. П., Круглих А. А., Павлов В. С.—«Укр. физ. ж.», 1964, т. 9, № 10, с. 1089—1091.
53. Круглих А. А., Павлов В. С.—«Укр. физ. ж.», 1965, т. 10, № 9, с. 1029—1032.
54. Bondansky J., Schins H. E. J.—«J. Less-Common Metals», 1967, v. 13, N 2, p. 248.
55. Ackermann B. J., Kojima M., Rauh E. G. a. o.—«J. Chem. Thermodyn.», 1969, v. 1, N 6, p. 527—533.
56. Yamamoto A. S., Lundin C. E. and Nachman J. F. Proc. Conf. Rare Earth Res., 4th, Phoenix, Ariz. 1964, p. 203 (Pub. 1965).
57. Даане А. Н.—«J. Sic.», 1955, v. 29, p. 100.
58. Ackermann R. J.—«J. Chem. Phys.», 1962, v. 36, p. 448.
59. Аһман Д.—В кн. «U. S. Atomic Energy Commission Report», A. E., 1951, p. 3305.
60. Спеддинг Ф. Х., Даан А. Х. Получение и свойства редкоземельных металлов. М., ИЛ, 1957. 306 с.
61. Поляченко О. Г., Новиков Г. И.—ЖОХ, 1963, т. 33, с. 2796.
62. Круглих А. А., Павлов В. С.—«Изв. АН СССР. Металлы», 1966, т. 1, с. 178.
63. Spedding F. H., Hanak J. J., Daane A. H.—«Trans. Metallurg. Soc. AIME», 1958, v. 212, p. 379.
64. Hoenig C. L.—«J. Am. Ceram. Soc.», 1967, v. 50, p. 985.
65. Савицкий Е. М., Терехова В. Ф., Наумкин О. П.—«Цветные металлы», 1960, т. 1, с. 43.
66. Spedding F. H., Barton R. S., Daane A. H.—«J. Am. Chem. Soc.», 1957, v. 79, p. 5161.
67. Spedding F. H.—«J. Phys. Chem.», 1958, v. 79, p. 5160.
68. Гвелесиани Г. Г., Надирадзе А. А.—«Изв. АН СССР. Металлургия и горное дело», 1964, № 5, с. 57—65.
69. Spedding F. H., Daane A. H.—«Trans. Am. Soc. Metals», 1960, v. 218, p. 608.
70. Карелин В. В., Несмеянов А. Н., Приселков Ю. А.—ДАН СССР, 1964, т. 144, с. 352.

71. Карелин В. В., Несмеянов А. Н., Приселков Ю. А.—Изв. АН СССР. ОН, 1962, т. 5, с. 117.
72. Круглих А. А. и др.—«Укр. физ. ж.», 1964, т. 9, с. 214.
73. Trombe F., Caro P., Blaise M.—«Rev. hautes temperat et refract.», 1965, v. 2, N 1, p. 1—24.
74. Mendeleev D. J.—«Bull. Acad. St. Peterb.», 1875, v. 16 (4), p. 1446.
75. Hillebrand W. F.—«Pogg. Ann.», 1876, Bd 158, S. 71.
76. Dewar J.—«Proc. Roy. Soc.», 1913, v. 89 (A), p. 158.
77. Berman A., Zemansky M. W., Boorse H. A.—«Phys. Rev.», 1958, v. 109, p. 70.
78. Finne more D. K., Johnson D. L.—«Ann. Acad. Sci. Fennicae», Ser. A VI, 1966, v. 210, p. 85.
79. Lounasmaa O. V. Rare Earth Res. v. 2, N.—Y.—London, Gordon and Breach. Sci. Publishers, 1964, p. 221—231.
80. Lounasmaa O. V.—«Phys. Rev.», 1964, v. 133, p. 211.
81. Dempsey C. W., Gordon J. E., Soller T.—«Bull. Am. Phys. Soc.», 1962, v. 7, p. 309.
82. Jennings J. D., Hill E. D., Spedding F. H.—«J. Chem. Phys.», 1961, v. 34, p. 2082.
83. Roberts L. M.—«Proc. Phys. Soc.», London, 1952, v. 70B, p. 434.
84. Dreyfus B.—«J. Phys. Radium», 1961, v. 22, p. 838.
85. Dreyfus B., Trolliet G., Lacaze A.—«J. Phys. Radium», 1961, v. 22, p. 665.
86. Lounasmaa O. V.—«Phys. Rev.», 1964, v. 133, p. 502.
87. Lounasmaa O. V.—«Phys. Rev.», 1966, v. 143, № 2, p. 399—405.
88. Lounasmaa O. V.—«Phys. Rev.», 1964, v. 133A, p. 502.
89. Gerstein B. C., Jelinek F. J., Mullaly J. R. a. o.—«J. Chem. Phys.», 1967, v. 47, No 12, p. 5194—5201.
90. Lounasmaa O. V., Sundström J. L.—«Phys. Rev.», 1966, v. 150, N 2, p. 399—412.
91. Lounasmaa O. V.—«Phys. Rev.», 1963, v. 129, p. 2460.
92. Crane L. T.—«J. Chem. Phys.», 1962, v. 36, p. 10.
93. Kurti N., Satrata R. S.—«Phil. Mag.», 1958, v. 3 (8), p. 780.
94. Voronel A. V., Garber S. R., Simkina A. P. a. o.—«Zh. Exprim. i Teor. Fiz.», 1965, v. 49, p. 429.
95. Jelinek J. F., Gerstein B. C., Griffel M. a. o.—«Phys. Rev.», 1966, v. 149, N 2, p. 489—490.
96. Jennings L. D., Stanton R. M., Spedding F. H.—«J. Chem. Phys.», 1957, v. 27, p. 909.
97. Stanton R. M., Jennings L. D., Spedding F. H.—«J. Chem. Phys.», 1960, v. 32, p. 630.
98. Heltemes E. C., Swenson C. A.—«J. Chem. Phys.», 1961, v. 35, p. 1264.
99. Lounasmaa O. V. and Roach P. R.—«Phys. Rev.», 1962, v. 128, p. 622.
100. Van Kempen H., Miedema A. R., Juiskamp W. J.—«Physica», 1964, v. 30, p. 229.
101. Lounasmaa O. V. Low Temperature Physics, Proc. 9th Inter. Conf., Columbus, Ohio, Part B, Plenum Press. New York, 1965. 901 p.
102. Griffel M., Skochdopole R. E., Spedding F. H.—«J. Chem. Phys.», 1956, v. 25, p. 75.
103. Dash J. G., Taylor R. D., Craig P. C. Proc. Intern. Conf. Low. Temp. Phys., 7th, Toronto, Canada, 1960. 705 p.
104. Parks R. D. Proc. Conf. Rare Earth Res. 2 nd, Glenwood, Springs, Colo, 1961. 225 p.
105. Dreyfus B., Goodman B. B., Trolliet G. and Weil L.—«Compt. Rend.», 1961, v. 253, 1085 p.
106. Lounasmaa O. V. and Guenther R. A.—«Phys. Rev.», 1962, v. 126, p. 1357.

107. Frotow H. E., Osborne D. W.—«Rare Earth Res.», v. 2, New York—London, Gordon and Breach, Sci. Publishers, 1964, p. 233—243.
108. Gerstein B. C., Griffel M., Jennings L. D. a. o.—«J. Chem. Phys.», 1957, v. 27, p. 394.
109. Gordon J. E., Dempsey C. W., Soller T.—«Phys. Rev.», 1961, v. 124, p. 724.
110. Dreyfus B., Goodman B. B., Lacaze A. a. o.—«Compt. rend.», 1961, v. 253, p. 1764.
111. Lounasmaa O. V.—«Phys. Rev.», 1962, v. 128, p. 1136.
112. Dempsey C. W., Gordon J. E. and Soller T.—«Ann. Acad. Sci. Fennicae», Ser. A VI, v. 210, 1966, p. 204.
113. Gordon J. E., Dempsey C. W. and Soller T.—«Rare Earth Research. Gordon and Breach Publishers, Inc., New York, 1962, p. 203.
114. Lounasmaa O. V.—«Phys. Rev.», 1964, v. 134A, p. 1620.
115. Gerstein B. C., Mullaly J., Phillips E. a. o.—«J. Chem. Phys.», 1964, v. 41, N 3, p. 883—889.
116. Gerstein B. C., Mullaly J., Phillips E. a. o.—«J. Chem. Phys.», 1964, v. 41, p. 883.
117. Lounasmaa O. V.—«Phys. Rev.», 1964, v. 133A, p. 219.
118. Gerstein B. C., Taylor W. A., Shickell W. D. a. o.—«J. Chem. Phys.», 1969, v. 51, N 7, p. 2424.
119. Westrum E. F., Jr.—«Advan. Cryogenic. Eng.», 1962, v. 7, p. 1.
120. Jennings L. D., Miller R. E., Spedding F. H.—«J. Chem. Phys.», 1960, v. 33, p. 1849.
121. Frotow H. E., Osborn D. W.—«Phys. Rev.», 1967, v. 160, N 3, p. 467—471.
122. Frotow H. E., Osborn D. W. Proc. Conf. Rare Earth Res., 6th, Garlinburg, Tenn., 1967, p. 534 (Pub. 1967).
123. Montgomery H., Pells G. P.—«Proc. Phys. Soc. (London)», 1962, v. 78, p. 622.
124. Lynam P., Scurlock R. G. and Wray E. N.—«Proc. Intern. Conf. Low Temp. Phys. 9th, Columbus, Ohio, 1964 (B), p. 905 (Pub. 1965).
125. Gupta R. P.—«Phys. Status solidi», 1967, v. 20, N 1, p. 291—294.
126. Семенченко В. К., Бадря Х. М.—ЖФХ, 1970, т. 44, N 8, с. 1925.
127. Klinkenberg P. F. A.—«Physika», 1946, v. 12, p. 33.
128. Chupka W. A., Inghram M. G., Porter R. F.—«J. Chem. Phys.», 1956, v. 24, p. 792—796.
129. Gilles P., Jackson D.—«J. Am. Chem. Soc.», Abstracts of papers, 1958, v. 133, p. 600.
130. Nachman J. et al.—В кн. «Rare Earth Research». N. Y., 1962, p. 163.
131. Trulson O. C., Hudson D. E., Spedding F. H.—«J. Chem. Phys.», 1961, v. 35, p. 1018.
132. Savage W. R., Hudson D. E., Spedding F. H.—«J. Chem. Phys.», 1959, v. 30, p. 121.
133. Гордиенко С. П., Феночка Б. В., Фесенко В. В. Редкоземельные металлы и их тугоплавкие соединения. Киев, «Наукова думка», 1971, 168 с.
134. Hoenig C. L., Stout N. D., Nordine P. C.—«J. Am. Ceram. Soc.», 1967, v. 50, p. 985.
135. Krikorian O.—«J. Phys. Chem.», 1963, v. 67, p. 1586.
136. Карелин В. В., Несмеянов А. Н., Приселков Ю. А. и др.—«Вестник МГУ», 1962, серия II, т. 2, с. 40.
137. Гордиенко С. П.—ЖФХ, 1969, т. 43, N 9, с. 2359—2360.
138. Самсонов Г. В. Тугоплавкие соединения редкоземельных металлов с неметаллами. М., «Металлургия», 1964. 244 с. с ил.
139. Dennison D. H., Gschneidner K. A., Daane A. H.—«J. Chem. Phys.», 1966, v. 44, N 11, p. 4273—4283.
140. Stull D. R. and Sinke G. C. Thermodynamic properties of elements. Advances in chemistry Series 18, Washington, 1956. 234 p.

141. Schurmans—«Physika», 1946, v. 11, p. 419.
142. Brix P.—«Z. Physik», 1949, Bd 126, S. 431.
143. Albertson W.—«Phys. rev.», 1934, v. 52, p. 694.
144. Landolt-Börnstein Tabellen. Band I, Teil I, Springer-Verlag, Berlin, 1950.
145. Russel H. W.—«J. Optik Soc. Am.», 1950, v. 40, p. 550.
146. Faber R. C., Herrick C. C.—«J. Chem. and Engng Data», 1967, v. 12, N 1, p. 85—89.
147. Hawkins D. T., Desai P. D.—«J. Chem. and Engng Data», 1968, v. 13, NO 4, p. 497—499.
148. Lewis G. N., Randall M., Pitzer K. S., Brewer L. Thermodynamics. 2nd. ed., McGraw-Hill. New York, 1961, 424 p.
149. Verhaegen G., Smoes S., Drowart J.—«J. Chem. Phys.», 1964, v. 40, p. 239—241.
150. Jennings L. D., Hill E. D., Spedding F. H.—«J. Chem. Phys.», 1959, v. 31, p. 1240.
151. Lounasmaa O. V.—«Phys. Rev.», 1962, v. 126, p. 1352.
152. Skochdopole R. E., Griffel M., Speddins F. H.—«J. Chem. Phys.», 1955, v. 23, p. 2258.
153. Progress in the Science and Technology of the Rare Earths. V. 3. Ed. by LeRoy Eyring. Pergamon Press. Oxford, London, Edinburg, New York, Toronto, Sydney, Paris, Braunschweig, 1968, p. 343—433.
154. Kelley K. K.—«U. S. Bull. Bur. Mines», 1949, N 476, p. 60.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ К ГЛАВЕ II

1. Beck G., Nowacki W.—«Naturwiss.», 1938, Bd 26, S. 495.
2. Klemm W., Döll W.—«Z. anorg. allg. Chem.», 1939, Bd 241, S. 233.
3. Seifert K. F.—«Fortschr. Miner.», 1967, Bd 45, S. 214.
4. Stezowski J. J., Eick H. A.—«Inorg. Chem.», 1970, v. 9, p. 1102.
5. Cunningham B. B., Feay D. C., Rollier M. A.—«J. Amer. Chem. Soc.», 1954, v. 76, p. 3361.
6. Templeton D. H., Dauben C. H.—«J. Amer. Chem. Soc.», 1954, v. 76, p. 5237.
7. Zalkin A., Templeton D. H.—«J. Amer. Chem. Soc.», 1953, v. 75, p. 2453.
8. Spedding F. H., Henderson D. C.—«J. Chem. Phys.», 1971, v. 54, p. 2476.
9. Thoma R. E., Brunton G. D.—«Inorg. Chem.», 1966, v. 5, p. 1937.
10. Staritzki E., Asprey L. B.—«Anal. chem.», 1957, v. 29, p. 855, 856.
11. Oftedal J.—«Z. Phys. Chem.», 1929, Bd 5, S. 272, 1931, Bd 13, S. 190.
12. Mansmann M.—«Z. anorg. allg. Chem.», 1964, Bd 331, S. 98.
13. Mansmann M.—«Z. Krist.», 1966, Bd 122, S. 375.
14. Zalkin A., Templeton D. H., Hopkins T. E.—«Inorg. Chem.», 1966, v. 5, p. 1466.
15. Бацанов С. С., Дулепов Е. В., Обжерина К. Ф. и др.—ДАН СССР, 1968, т. 179, с. 91.
16. Даан А. Х., Спеддинг Ф. Х. Редкоземельные металлы. М., «Металлургия», 1965. 98 с. с ил.
17. Thoma R. E., Weaver C. F., Friedman H. A. a. o.—«J. Phys. Chem.», 1961, v. 65, p. 1096.
18. Porter B., Brown E. A.—«J. Am. ceram. Soc.», 1967, v. 45, p. 49.
19. Asker W. J., Wylie A. W.—«Austral. J. Chem.», 1965, v. 18, p. 969.
20. Суворов Ал. В., Новиков Г. И.—«Вестник ЛГУ», 1968, т. 23, № 4, с. 68.
21. Benenbruch G., Charlut V., Zmbov K. F., Margrave J. L.—«J. Less-Comm. Met.», 1967, v. 12, p. 375.
22. Lim M., Searcy A. W.—«J. Phys. Chem.», 1966, v. 70, p. 1762.

23. Kent R. A., Zmbov K. F., Kana'an A. S. a. o. — *J. inorg. Nucl. Chem.*, 1966, v. 28, p. 1419.
24. Суворов Ал. В., Кржижановская Е. В., Новиков Г. И. — *ЖНХ*, 1966, т. 11, с. 2685.
25. Fischer W., Lange R. — *Z. anorg. allg. Chem.*, 1971, Bd 379, S. 165.
26. Skinner H. B., Searcy A. W. — *J. Phys. Chem.*, 1968, v. 72, p. 3375.
27. Zmbov K. F., Margrave J. L. — *J. Less-Common Met.*, 1967, v. 12, p. 494.
28. Mar R. W., Searcy A. W. — *J. Phys. Chem.*, 1967, v. 71, p. 888.
29. Zmbov K. F., Margrave J. L. — *J. Chem. Phys.*, 1966, v. 45, p. 3167.
30. Skinner H. B., Searcy A. W. — *J. Phys. Chem.*, 1971, v. 75, p. 108.
31. Zmbov K. F., Margrave J. L. — *J. Phys. Chem.*, 1966, v. 70, p. 3379.
32. King E. G., Christiansen A. U. — *U. S. Bur. Mines. Rep. Invest.*, 1959, № 5510, p. 1.
33. Westrum E. F., Beale A. F. — *J. Phys. Chem.*, 1961, v. 65, p. 353.
34. Charlou T. V., Chaudhuri A. K., Margrave J. L. — *High Temperat. Sci.*, 1970, v. 2, p. 1.
35. Rudzitis E., Feder H. M., Hubbard W. N. — *J. Phys. Chem.*, 1965, v. 69, p. 2305.
36. Rudzitis E., Van Deventer E., Zmbov K. F., Margrave J. L. — *J. Phys. Chem.*, 1966, v. 70, p. 3379.
37. Поляченко О. Г. — *ЖНХ*, 1965, т. 10, с. 1939.
38. Поляченко О. Г. — *ЖНХ*, 1967, т. 12, с. 851.
39. Steinmetz E., Roth H. — *J. Less-Common Metals*, 1968, v. 16, p. 295.
40. Краснов К. С. — *Изв. вуз. Химия и хим. технол.*, 1969, т. 12, с. 578.
41. Zachariassen W. H. — *Acta crystallogr.*, 1948, v. 1, p. 265.
42. Fuger J. — *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1966, v. 28, p. 3066.
43. Corbett J. D., McCollum B. C. — *Inorg. Chem.*, 1966, v. 5, p. 938.
44. Toma R. E. — *Progress Sci. and Technol. Rare Earths*, 1966, v. 2, p. 90.
45. Doll W., Klemm W. — *Z. anorg. allg. Chem.*, 1939, Bd 241, S. 239.
46. Spedding F. H., Daane A. H. — *Metallurg. Rev.*, 1960, v. 5, p. 297.
47. Новиков Г. И., Баев А. К. — *ЖНХ*, 1962, т. 7, с. 1349.
48. Blachnik R., Schneider A. — *Monatsh. Chem.*, 1971, Bd 102, S. 1337.
49. Shimazaki E., Niwa K. — *Z. anorg. allg. Chem.*, 1962, Bd 314, S. 21.
50. Dworkin A. S., Bredig M. A. — *High Temp. Sci.*, 1971, v. 3, p. 81–90.
51. Dworkin A. S., Bredig M. A. — *J. Phys. Chem.*, 1963, v. 67, p. 697.
52. Новиков Г. И., Баев А. К., Поляченко О. Г. «Химия редких элементов». Л., Изд-во ЛГУ, 1964, 63 с.
53. Matthes F., Möbius R., Leine G. — *Z. Techn. Hochschule Chem. Leuna-Merseburg.*, 1964, Bd 6, S. 354.
54. Corbett J. D., Ramsey B. M. — *Inorg. Chem.*, 1965, v. 4, p. 260.
55. Corbett J. D., Pollard D. L., Mee J. E. — *Inorg. Chem.*, 1966, v. 5, p. 761.
56. Пустильник А. И., Сахаров Б. А., Седых Т. С., Дубчак Р. В. — *ЖФХ*, 1970, т. 44, с. 2947.
57. Поляченко О. Г., Новиков Г. И. — *ЖНХ*, 1963, т. 8, с. 2819.
58. Пашинкин А. С., Дробот Д. В., Швецова З. Н. и др. — *ЖНХ*, 1962, т. 7, с. 2811.
59. Dworkin A. S., Bredig M. A. — *J. Phys. Chem.*, 1963, v. 67, p. 2499.
60. Weigel F., Wishnevsky V. — *Chem. Ber.*, 1969, Bd 102, S. 5.
61. Druding L. F., Corbett J. D. — *Inorg. Chem.*, 1963, v. 2, p. 869.
62. Новиков Г. И., Поляченко О. Г. — *ЖНХ*, 1962, т. 7, с. 1209.
63. Новиков Г. И., Поляченко О. Г. — *ЖНХ*, 1963, т. 8, с. 1053.
64. Mellor G. W., Senderoff S. — *J. Phys. Chem.*, 1959, v. 63, p. 1111.
65. Поляченко О. Г., Новиков Г. И. — *ЖОХ*, 1963, т. 33, с. 2797.
66. Walden G. E., Smith D. F. — *U. S. Bur. Mines. Rept. Invest.*, 1961, № 5859.
67. Druding L. E., Corbett J. D. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1959, v. 81, p. 5512.

68. Druding L. E., Corbett J. D. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1961, v. 83, p. 2462.
69. Kojima T., Kikuchi K. — *J. Electrochem. Soc. Japan*, 1953, v. 21, p. 177.
70. Поляченко О. Г., Новиков Г. И. — *ЖНХ*, 1963, т. 8, с. 2631.
71. Johnson D. — *J. Chem. Soc.*, 1969, A, № 17, p. 2578.
72. Дудчик Г. П., Поляченко О. Г., Новиков Г. И. — *ЖНХ*, 1969, т. 14, с. 3165.
73. Новиков Г. И., Баев А. К. — *Вестн. ЛГУ, Сер. физ.*, 1962, вып. I, с. 154.
74. Несмеянов Ан. Н., Сазонов Л. А. — *ЖНХ*, 1959, т. 4, с. 230.
75. Harrison J. R. — *J. Appl. Chem.*, 1952, v. 2, p. 601.
76. Поляченко О. Г., Новиков Г. И. — *ЖНХ*, 1963, т. 8, с. 1526.
77. Дудчик Г. П., Поляченко О. Г., Новиков Г. И. — *ЖФХ*, 1969, т. 43, с. 2145.
78. Комиссарова Л. Н., Тарасова Л. К. — *ЖНХ*, 1969, т. 14, с. 621.
79. Barber M., Linnett J. W., Taylor N. H. — *J. Chem. Soc.*, A, 1961, № 9, p. 3323.
80. Дудчик Г. П., Поляченко О. Г., Новиков Г. И. — *ЖФХ*, 1971, т. 45, с. 728.
81. Поляченко О. Г. — «Общая и прикладная химия». Минск, «Техника», 1969, с. 74.
82. Montgomery R. L. — *U. S. Bur. Mines. Rept. Invest.*, 1959, № 5445, p. 1.
83. Spedding F. H., Miller C. F. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1952, v. 74, p. 4195.
84. Spedding F. H., Flynn J. P. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1954, v. 76, p. 1474.
85. Stuve J. M. — *U. S. Bur. Mines. Rept. Invest.*, 1965, № 6697, p. 1.
86. Montgomery R. L., Hubert T. C. — *U. S. Bur. Mines. Rept. Invest.*, 1959, № 5522, p. 1.
87. Stuve J. M. — *U. S. Bur. Mines. Rept. Invest.*, 1965, № 6640, p. 1.
88. Stuve J. M. — *U. S. Bur. Mines. Rept. Invest.*, 1967, № 7046, p. 1.
89. Крестов Г. А., Крестова Н. В. — «Радиохимия», 1969, т. 11, с. 62.
90. Montgomery R. L., Stuve J. M. — *U. S. Bur. Mines. Rept. Invest.*, 1961, № 5892, p. 1.
91. Stuve J. M. — *U. S. Bur. Mines. Rept. Invest.*, 1967, № 6902, p. 1.
92. Johnson D. A., Nelson P. G. — *J. Chem. Soc., A*, 1969, № 17, p. 1525.
93. Stubblefield C. T., Rutledge J. L., Phillips R. — *J. Phys. Chem.*, 1965, v. 69, p. 991.
94. Templeton D. H., Carter G. F. — *J. Phys. Chem.*, 1954, v. 58, p. 940.
95. Поляченко О. Г., Новиков Г. И. — *ЖНХ*, 1963, т. 8, с. 2818.
96. Поляченко О. Г., Новиков Г. И. — *ЖНХ*, 1963, т. 8, с. 2819.
97. Sense K., Stone R. — *J. Phys. Chem.*, 1958, v. 62, p. 1441.
98. Mee J. E., Corbett J. D. — *Inorg. Chem.*, 1965, v. 4, p. 88.
99. Colwell J. H., Mangum B. W. — *J. Appl. Phys.*, 1967, v. 38, p. 1468.
100. Hovi V., Vuola R., Salmenpera L. — *J. Low Temp. Phys.*, 1970, v. 2, p. 383–387.
101. Pfeffer W. — *Z. Physik*, 1961, Bd 164, S. 295.
102. Pfeffer W. — *Z. Physik*, 1962, Bd 168, S. 305.
103. Hellwege K. H., Johnsen U., Pfeffer W. — *Z. Physik*, 1959, Bd 154, S. 301.
104. Hellwege K. H., Kuch F., Niemann K., Pfeffer W. — *Z. Physik*, 1961, Bd 162, S. 358.
105. Pfeffer W. — *Z. Physik*, 1961, Bd 162, S. 413.
106. Spedding F. H., Ruff D. C., Gerstein B. C. — *J. Chem. Phys.*, 1972, v. 56, S. 1498.
107. Краснов К. С. — *Изв. вуз. Химия и хим. технол.*, 1969, т. 12, с. 578.
108. Machlaw G. R., Stubblefield C. T., Eyring L. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1955, v. 77, p. 2975.

109. Ferris L. M., Mailen J. C., Smith F. J.—*J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1972, v. 34, p. 491—500.
110. Смирнов М. В., Усов П. М., Краснов Ю. Н. и др.—В кн.: Физ. химия расплавл. солей. М., «Металлургия», 1965, с. 254.
111. Смирнов М. В., Лбов В. С.—В кн.: Труды института электрохим., УФИАН СССР, Свердловск, Средне-Уральское книжное изд-во. 1966, вып. 8, с. 3, с. ил.
112. Jantsch G. und Wein K.—*Monatshefte Chem.*, 1936, Bd 69, H. 1—2, S. 161—166.
113. Barre M.—*Bull. Soc. chim.*, (4), 1912, v. II, p. 435.
114. Brewer L. Paper 7 in National Nuclear Energy Series IV, v. 19B, Chemistry and Metallurgy of Miscellaneous Materials: Thermodynamics, by L. L. Quill. Mc Graw-Hill Book Co., Inc. New York, 1950, p. 193.
115. Fischer W. u. a.—*Z. anorg. allg. Chem.*, 1932, Bd 205, S. 1.
116. Fischer W., Gewehr R., Wingchen H.—*Z. anorg. allg. Chem.*, 1939, Bd 242, S. 161.
117. Dworkin A. S., Bromstein H. R., Bredig M. A.—*J. Phys. Chem.*, 1963, v. 67, № 12, p. 2715—2717.
118. Уикс К. Е. Блок Ф. Е. Термодинамические свойства 65 элементов, их окислов, галогенидов, карбидов и нитридов. М., «Металлургия», 1965. 240 с. с ил.
119. Brewer L., Bromley L. A., Gillis P. W., Lofgren N. L. Paper 6 in National Nuclear Energy Series IV, vol. 19B, Chemistry and Metallurgy of Miscellaneous Materials: Thermodynamics, by L. L. Quill. Mc Graw-Hill Book Co., Inc. New York, 1950, p. 76.
120. Kelley K. K., King E. G. Contribution to the data on theoretical metallurgy. XIV. Entropies of the elements and inorganic Compounds. Bur. Mines Bull., 592, Washington, 1961.
121. Латимер В. М. Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах. М., ИЛ, 1954. 400 с. с ил.
122. Карапетьянц М. Х.—ЖФХ, 1956, т. 30, с. 593.
123. Wilcox D. E., Brombley L. A.—*Ind. Eng. Chem.*, 1963, v. 55, p. 32.
124. Kubaschewski O., Evans E. L. Metallurgical Thermochemistry, 3rd ed. London, New York, Paris, Los Angeles, Pergamon Press, 1958. 426 p., with ill.
125. Карапетьянц М. Х.—ЖФХ, 1954, т. 28, с. 353.
126. Bärnighausen H.—*J. Prakt. Chem.*, 1961, Bd 14, Heft 4—6, S. 313—322.
127. Asprey L. A., Kruse F. H.—*J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1960, v. 13, p. 32.
128. Howell J. K. and Pytlewski L. L.—*J. Appl. Crist.*, 1970, v. 3, p. 193.
129. Corbett J. D., Pollards D. L. and Mee J. E.—*Inorgan. Chem.*, 1966, v. 5, № 5, p. 761—6.
130. Jantsch G., Skalla N. und Grubitsch H.—*Z. anorg. allg. Chem.*, 1933, Bd 212, Heft I, S. 65—83.
131. Hohmann E., Bommer H.—*Z. anorg. allg. Chem.*, 1949, Bd 41, S. 2788.
132. Spedding F. H., Miller C. F.—*J. Am. Chem. Soc.*, 1952, v. 74, p. 4195.
133. Карапетьянц М. Х.—Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, Т. 20. М., Химиздат, 1955, с. 10.
134. Sallach R. A., Corbett J. D.—*Inorgan. Chem.*, 1963, v. 2, p. 457.
135. Браун Д. Галогениды лантаноидов и актиноидов. Пер. с англ. М., Атомиздат, 1972. 272 с. с ил.
136. Cleary G., Cubicciotti D.—*J. Am. Chem. Soc.*, 1952, v. 74, p. 557.
137. Меньков А. А., Комиссарова Л. Н.—ЖНХ, 1964, т. 9, с. 1759.
138. Haschke J. M.—*J. Chem. Thermodyn.*, 1973, v. 5, p. 283.
139. Haschke J. M., Eick H. A.—*J. Phys. Chem.*, 1970, v. 74, p. 1806.

140. Brown D., Fletcher S., Holah D. G.—*J. Chem. Soc.*, 1968, A, p. 1889.
141. Крестов Г. А. Термохимия соединений редкоземельных и актиноидных элементов. М., Атомиздат, 1972. 264 с. с ил.
142. Corbett J. D., Druding L. F., Lindahl C. B.—*J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1961, v. 17, p. 176.
143. Corbett J. D., Druding L. F., Lindahl C. B.—*Disc. Faraday Soc.*, 1962, v. 32, p. 79, 188.
144. Dworkin A. S.—*J. Phys. Chem.*, 1963, v. 67, p. 1145.
145. Sallach R. A., Corbett J. D.—*Inorg. Chem.*, 1964, v. 3, p. 993.
146. Asprey L. B., Keenan T. K., Kruse F. H.—*Inorg. Chem.*, 1964, v. 3, p. 1137.
147. Меньков А. А., Комиссарова Л. Н.—ЖНХ, 1964, т. 9, с. 766.
148. Bärnighausen H., Warkentin E.—*Rev. chim. miner.*, 1973, v. 10, p. 141.
149. Hirayama Chikara, Camp. F. E.—*J. Chem. Eng. Data*, 1972, v. 17, p. 415.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ К ГЛАВЕ III

1. Zachariasen H.—*Z. Phys. Chem.*, 1926, Bd 123, S. 134.
2. Pauling L. Z.—*Kristallochem.*, 1928, Bd 69, S. 415.
3. Jandelli A.—*Gazz. chim. ital.*, 1947, v. 77, 312.
4. Schäfer M. W., Roy R.—*J. Amer. ceram. Soc.*, 1959, v. 42, p. 563.
5. Roth R. S., Scheider I. J.—*J. Res. Nat. Bur.*, 1960, v. 64A, p. 309.
6. Warshaw T., Roy R.—*J. phys. chem.*, 1961, v. 65, p. 2048.
7. Perez M., Iorba Y., Queyroux F., Collongues R.—*Bull. Soc. fr. Miner. Cristall.*, 1961, v. 84, p. 401.
8. Портной К. И., Фадеева В. И., Тимофеева Н. И.—Атомная энергия, 1963, т. 14, с. 559.
9. Боганов А. Г., Руденко В. С.—ДАН СССР, 1965, т. 161, с. 590.
10. Глушкова В. Б., Соколов Ю. Г., Келер Е. К.—ЖФХ, 1964, т. 38, с. 1126.
11. Глушкова В. Б., Боганов А. Г.—Изв. АН СССР. Сер. хим., 1965, № 7, с. 1131.
12. Foex M., Traverse J.—P.—*C. R. Acad. Sci. Paris*, 1965, v. 260, p. 149.
13. Foex M., Traverse J.—P., Coutures J.—P.—*C. R. Acad. Sci. Paris*, 1965, v. 260, p. 2670.
14. Foex M., Traverse J.—P., Coutures J.—P.—*Bull. Soc. Miner. Cristallogr.*, 1965, v. 88, p. 341.
15. Foex M., Traverse J.—P.—*C. R. Acad. Sci. Paris*, 1965, v. 261, p. 2490.
16. Foex M., Traverse J. P., Coutures J.—P.—*C. R. Acad. Sci. Paris*, 1965, v. 261, p. 5497.
17. Foex M., Traverse J.—P.—*C. R. Acad. Sci. Paris*, 1966, v. 262, p. 636.
18. Foex M., Traverse J.—P.—*C. R. Acad. Sci. Paris*, 1966, v. 262, p. 743.
19. Foex M., Traverse J.—P.—*Bull. Soc. fr. Miner. Cristallogr.*, 1966, v. 89, p. 184.
20. Foex M.—*Z. anorg. allg. Chem.*, 1965, Bd 337, S. 313.
21. Foex M.—*C. R. Acad. Sci. Paris*, 1965, v. 260, p. 6389.
22. Foex M., Traverse J.—P.—*Rev. internation. hautes temperat. et refract.*, 1966, v. 3, p. 429.
23. Foex M. Sci. Ceram. V. 4, Stoke-on-Trent. Brit. Ceram. Soc., 1968, p. 217.
24. Noguti Tetsuo, Midsino Masao.—*Repts. Govt Industr. Res., Inst.*, Nagoya, 1967, v. 16, p. 301.
25. Noguti Tetsuo, Midsino Masao.—*Solar Energy*, 1967, v. 11, p. 90.
26. Prewitt C. T., Shaanon R. D., Pogers D. B., Sleight A. W.—*Inorg. Chem.*, 1969, v. 8, p. 1985.

27. Brauer G., Pfeiffer B.—*Z. anorg. allg. Chem.*, 1966, Bd 341, S. 239.
28. Stecura S.—*U. S. Bur. Mines Rep. Invest.*, 1965, № 6616, p. 1.
29. Hoekstra H. R.—*Inorg. Chem.*, 1966, v. 5, p. 754.
30. Rienäcker G., Birckenstadt M.—*Z. anorg. allg. Chem.*, 1951, v. 265, p. 99.
31. Templeton D. H., Dauben C. H.—*J. Am. chem. Soc.*, 1954, v. 76, p. 5137.
32. Guentert O. J., Mozzi R. J.—*Acta cryst.*, 1958, v. 11, p. 746.
33. Gruen D. M., Kochler W. C., Katz J. J.—*J. Am. Chem. Soc.*, 1951, v. 73, p. 1475.
34. Глушкова В. Б. Полиморфизм окислов редкоземельных элементов. Л., «Наука», 1967. 133 с. с ил.
35. Brauer G.—*Progr. Sci. and Technol. Rare Earths*, 1968, v. 3, p. 434.
36. Roberts L. E. J. *Sci. Ceram.* v. 4, Stoke—Trent, Brit. ceram. Soc., 1968, p. 329.
37. Браун С. М.—*Порошковая металлургия*, 1970, № 6, с. 82.
38. Bevan D. J. M.—*J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1955, v. 1, p. 49.
39. Brauer G., Grandinger H.—*Z. anorg. allg. Chem.*, 1954, Bd 277, S. 89.
40. Кузнецов Ф. А., Белый В. И., Резухина Т. Н., Герасимов Я. И.—*ДАН СССР*, 1961, т. 139, с. 1405.
41. Bevan D. J. M., Kordis J.—*J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1964, v. 26, p. 1509.
42. Markin T. L., Rand M. H.—*Thermodynamics*, v. 1, p. 145, IAEA, Vienna, 1966.
43. Brauer G., Gingerich K., Holdschmidt U.—*J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1960, v. 16, p. 77.
44. Eyring L., Baenziger N. C.—*J. appl. Phys.*, 1962, v. 33, p. 428.
45. Guth E. D., Holden J. R., Baenziger N. C., Eyring L. R.—*J. Am. chem. Soc.*, 1954, v. 76, p. 5299.
46. Ferguson R. E., Guth E. D., Eyring L. R.—*J. Am. chem. Soc.*, 1954, v. 76, p. 3890.
47. Stubblefield C. T., Eick H., Eyring L. R.—*J. Am. chem. Soc.*, 1956, v. 78, p. 3018.
48. Sieglaff C. L., Eyring L. R.—*J. Am. Chem. Soc.*, 1957, v. 79, p. 3024.
49. Honig J. M., Clifford A. F., Faeth P. A.—*Inorg. Chem.*, 1963, v. 2, p. 791.
50. Hyde B. G., Bevan D. J. M., Eyring L. R.—*Phil. Trans. Roy. Soc.*, London, 1966, Ser. A, v. 259, p. 583.
51. Simon W., Eyring L. R.—*J. Am. chem. Soc.*, 1954, v. 76, p. 5872.
52. Guth E. D., Eyring L. R.—*J. Am. chem. Soc.*, 1954, v. 76, p. 5242.
53. Stubblefield C. T., Eick H., Eyring L. R.—*J. Am. chem. Soc.*, 1956, v. 78, p. 3877.
54. Baenziger N. C., Eick H. A., Schuldt H. S., Eyring L. R.—*J. Am. chem. Soc.*, 1961, v. 83, p. 2219.
55. Bärnighausen H.—*J. prakt. Chem.*, 1966, v. 34, p. 1.
56. McCarty G. J., White W. B.—*J. Less-Common Metals*, 1970, v. 22, p. 409.
57. Eick H. A., Baenziger N. C., Eyring L. R.—*J. Am. chem. Soc.*, 1956, v. 78, p. 5147.
58. Achar J. C.—*Compt. rend.*, 1960, v. 250, p. 3025.
59. Rau R. C. Rare earth research II, Proc. III Conf. New York, 21—24 april 1963, p. 117.
60. Bärnighausen H., Brauer G.—*Acta Cryst.*, 1962, v. 15, p. 1059.
61. Rau R. C.—*Acta Cryst.*, 1966, v. 20, p. 716.
62. Hascke J. M., Eick H. A.—*Inorg. Chem.*, 1970, v. 9, p. 851.
63. McCullough I. D.—*J. Amer. chem. Soc.*, 1950, v. 72, p. 1386.
64. Douglass R. M., Staritzky E.—*Analyt. Chem.*, 1956, v. 28, p. 552.
65. Bruno M., Mayer A.—*Ricerca scient.*, 1958, v. 28, p. 1168.

66. Baenziger N. C., Eick H. A., Schuldt H. S., Eyring L.—*J. Am. chem. Soc.*, 1961, v. 83, p. 2219.
67. Staritzky E.—*Analyt. Chem.*, 1956, v. 28, p. 2023.
68. Гордиенко С. П., Феночка Б. В., Фесенко В. В. Редкоземельные металлы и их тугоплавкие соединения. Киев, «Наукова думка», 1971. 168 с. с ил.
69. Ames L. L., Walsh P. N., White D.—*J. Phys. Chem.*, 1967, v. 71, p. 2707.
70. Семенов Г. А.—*ЖНХ*, 1965, т. 10, с. 2390.
71. Verhaegen G.—*J. Chem. Phys.*, 1964, v. 40, p. 1622.
72. Smoes S., Drowart J., Verhaegen G.—*J. Chem. Phys.*, 1964, v. 40, p. 2203.
73. Smoes S., Drowart J., Verhaegen G.—*J. Chem. Phys.*, 1965, v. 43, p. 732.
74. White D., Walsh P. N., Ames L. L., Goldstein H. W.—В кн.: *Thermodynamics of nuclear materials*, Viena, 1962, p. 160.
75. Walsh P. N., Goldstein H. W., White D.—*J. Am. ceram. Soc.*, 1960, v. 43, p. 229.
76. Ackermann R., Rauh E., Thorn R.—*J. Chem. Phys.*, 1964, v. 40, p. 883.
77. Goldstein H. W., Walsh P. N., White D.—*J. Am. chem. Soc.*, 1961, v. 65, p. 1400.
78. Chupka W., Inghram M., Porter R.—*J. Chem. Phys.*, 1956, v. 24, p. 792.
79. Щукарев С. А., Семенов Г. А.—*ДАН СССР*, 1961, т. 141, с. 3.
80. Panish M.—*J. Chem. Phys.*, 1961, v. 34, p. 1079.
81. Panish M.—*J. Chem. Phys.*, 1961, v. 34, p. 2197.
82. Haschke J. M., Eick H. A.—*J. Phys. Chem.*, 1969, v. 73, p. 374.
83. Walsh P. N., Dever D., White D.—*J. Phys. Chem.*, 1961, v. 65, p. 1410.
84. Foex M., Traverse J.—P., Couteres J.—P.—*Compt. rend.*, 1965, v. 260, p. 3670.
85. Coppens P., Smoes S., Drowart J.—*Trans. Farad. Soc.*, 1967, v. 63, p. 537.
86. Weller W. W., King E. G.—*U. S. Bur. Mines, Rept. Invest.*, 1963, № 6245, p. 4.
87. Pankratz L. B., Kelley K. K.—*U. S. Bur. Mines, Rept. Invest.*, 1963, № 6198, p. 1.
88. Цагарейшвили Д. Ш., Яшвили Т. С., Гвелесиани Г. Г.—*Сообщ. АН Груз. ССР*, 1968, т. 49, с. 175.
89. Goldstein H. W., Neilson E. F., Walsh P. N., White D.—*J. Phys. Chem.*, 1959, v. 63, p. 1445.
90. Holley C. E., Huber E. J., Jr., Baker F. B.—*Progress in the Science and Technology of the Rare Earths*, 1968, v. 3, p. 343.
91. King E. G., Weller W. W., Pankratz L. B.—*U. S. Bur. Mines, Rept. Invest.*, 1961, № 5857, p. 8.
92. Justice B. H., Westrum E. F., Jr.—*J. Phys. Chem.*, 1963, v. 67, p. 339.
93. Pankratz L. B., King E. G., Kelley K. K.—*U. S. Bur. Mines, Rept. Invest.*, 1962, № 6033, p. 15.
94. Blomeke J. O., Ziegler W. T.—*J. Amer. chem. Soc.*, 1951, v. 73, p. 5099.
95. Яшвили Т. С., Цагарейшвили Д. Ш., Гвелесиани Г. Г.—*Теплофизика высоких температур*, 1968, т. 6, с. 817.
96. Westrum E. F., Jr., Beale A. F.—*J. Phys. Chem.*, 1961, v. 65, p. 353.
97. Кузнецов Ф. А., Резухина Т. Н.—*ЖФХ*, 1960, т. 34, с. 2467.

98. Mezaki R., Tilleux E. W., Jambois T. F., Margrave J. L. — 3rd, Sympos. Thermophys. Properties, Papers, Lafayette, Ind. 1965, p. 138.
99. King E. G., Christiansen A. U. — «U. S. Bur. Mines, Rept. Invest.», 1961, № 5789, p. 1.
100. Яшвили Т. С., Цагарейшвили Д. Ш., Гвелесиани Г. Г. — «Сообщ. АН ГрузССР», 1967, т. 46, с. 409.
101. Justice B. H., Westrum E. F., Jr. — «J. Phys. Chem.», 1969, v. 73, p. 1959.
102. Кузнецов Ф. А., Резухина Т. Н. — ЖФХ, 1961, т. 35, с. 956.
103. Rankratz L. B., Kelley K. K. — «U. S. Bur. Mines, Rept. Invest.», 1963, № 6248, p. 7.
104. Кузнецов Ф. А., Резухина Т. Н. — ЖФХ, 1962, т. 36, с. 1364.
105. Rankratz L. B. — «U. S. Bur. Mines, Rept. Invest.», 1966, № 6781, p. 10.
106. Justice B. H., Westrum E. F., Jr. — «J. Phys. Chem.», 1963, v. 67, p. 345.
107. Teaney D. T., Moruzzi V. L. Colloq. int. CNRS, 1970, No 180/2, p. 131.
108. Цагарейшвили Д. Ш., Гвелесиани Г. Г. — ЖНХ, 1965, т. 10, с. 319.
109. Цагарейшвили Д. Ш., Гвелесиани Г. Г. — «Тр. груз. инст. метал.», 1965, т. 14, с. 187.
110. Цагарейшвили Д. Ш., Гвелесиани Г. Г., Яшвили Т. С. — ЖФХ, 1969, т. 43, с. 882.
111. Westrum E. F., Jr., Justice B. H. — J. «Phys. Chem.», 1963, v. 67, p. 659.
112. Rankratz L. B., King E. G. — «U. S. Bur. Mines, Rept. Invest.», 1963, № 6175, p. 7.
113. Цагарейшвили Д. Ш., Гвелесиани Г. Г. — «Изв. АН СССР. Неорг. матер.», 1971, т. 7, с. 1878.
114. Цагарейшвили Д. Ш., Гвелесиани Г. Г. — «Теплофизика высоких температур», 1971, т. 9, с. 643.
115. Justice B. H., Westrum E. F., Jr., Chang E., Radebaugh R. — «J. Phys. Chem.», 1969, v. 73, p. 333.
116. Huber E. J., Fitzgibbon G. C., Head E. L., Holley C. E., Jr. — «J. Phys. Chem.», 1969, v. 67, p. 173.
117. Huber E. J., Jr., Head E. L., Holley C. E., Jr. — «J. Phys. Chem.», 1957, v. 61, p. 497.
118. Montgomery R. L., Hubert T. D. — «U. S. Bur. Mines, Rept. Invest.», 1960, № 5659, p. 4.
119. Muthmann W., Weiss L. — «Ann.», 1904, v. 331, p. 1.
120. Moose J. E., Parr S. W. — «J. Amer. chem. Soc.», 1924, v. 46, p. 2656.
121. Roth W. A., Wolf U., Eritz O. — «Z. Elektrochem.», 1940, Bd 46, S. 42.
122. Huber E. J., Jr., Holley C. E., Jr. — «J. Amer. chem. Soc.», 1953, v. 75, p. 3594.
123. Fitzgibbon G. C., Holley C. E., Jr., Wadsö I. — «J. Phys. Chem.», 1965, v. 69, p. 2464.
124. Гвелесиани Г. Г., Яшвили Т. С. — ЖНХ, 1967, т. 12, с. 3233.
125. Spedding F. H., Flynn J. P. — «J. Amer. chem. Soc.», 1954, v. 76, p. 1474.
126. Bommer H., Hohmann E. — «Z. anorg. allg. Chem.», 1941, Bd 248, S. 357.
127. Lohr H. R., Cunningham B. B. — «J. Amer. chem. Soc.», 1951, v. 73, p. 2025.
128. Neumann B., Kroger C., Kunz H. — «J. anorg. allg. Chem.», 1932, Bd 207, S. 133.

129. Montgomery R. L. — «U. S. Bur. Mines, Rept. Invest.», 1959, № 5445, p. 2.
130. Von Wartenberg H. — «Z. anorg. allg. Chem.», 1959, Bd 299, S. 227.
131. Matignon C. — «Ann. chim. phys.», 1906, v. 8, p. 426.
132. Hirsch A. — «Trans. Electrochem. Soc.», 1911, v. 20, p. 57.
133. Huber E. J., Holley C. E., Jr. — «J. Amer. chem. Soc.», 1953, v. 75, p. 5645.
134. Baker F. B., Huber E. J., Jr., Holley C. E., Jr., Krikorian N. H. — «J. chem. Thermodyn.», 1971, v. 3, p. 77.
135. Stubblefield C. T., Eick H., Eyring L. — «J. Amer. chem. Soc.», 1956, v. 78, p. 3018.
136. Eyring L., Lohr H. R., Cunningham B. B. — «J. Amer. chem. Soc.», 1952, v. 74, p. 1186.
137. Кузнецов Ф. А., Резухина Т. Н., Голубенко А. Н. — ЖФХ, 1960, т. 34, с. 2129.
138. Mah A. D. — «U. S. Bur. Mines, Rept. Invest.», 1961, № 5676, p. 5.
139. Iwasaki Bunji, Katsura Takashi — «Bull. Chem. Soc. Jap.», 1971, v. 44, p. 1297.
140. Huber E. J., Holley C. E., Jr. — «J. Amer. chem. Soc.», 1952, v. 74, p. 5530.
141. Spedding F. H., Eberts R. E., Naumann A. W. — «U. S. At. Energy Comm. Reports», 1959, ISC-934, p. 4.
142. Fitzgibbon G. C., Pavone D., Holley C. E., Jr. — «J. chem. and Engng. Data», 1968, v. 13, p. 547.
143. Яшвили Т. С., Гвелесиани Г. Г. *Редколлегия ЖФХ АН СССР, № 2398—90 Депонент.
144. Huber E. J., Jr., Matthews O. O., Holley C. E. — «J. Amer. chem. Soc.», 1955, v. 77, p. 6493.
145. Huber E. J., Fitzgibbon G. C., Holley C. E., Jr. — «J. Phys. chem.», 1964, v. 68, p. 2720.
146. Stuve J. M. — «U. S. Bur. Mines, Rept. Invest.», 1965, № 6640, p. 3.
147. Stubblefield C. T., Rutledge J. L., Phillips R. — «J. Phys. chem.», 1965, v. 69, p. 99.
148. Huber E. J., Jr., Holley C. E., Jr. — «J. Chem. Thermodyn.», 1969, v. 1, p. 301.
149. Huber E. J., Jr., Holley C. E., Jr. — «J. Amer. chem. Soc.», 1955, v. 77, p. 1444.
150. Stubblefield C. T., Eick H., Eyring L. — «J. Amer. chem. Soc.», 1956, v. 78, p. 3877.
151. Huber E. J., Hedd E. L., Holley C. E., Jr. — «J. Phys. Chem.», 1956, v. 60, p. 1457.
152. Huber E. J., Jr., Head E. L., Holley C. E., Jr. — «J. Phys. Chem.», 1957, v. 61, p. 1021.
153. Huber E. J., Jr., Head E. L., Holley C. E., Jr. — «J. Phys. Chem.», 1956, v. 60, p. 1582.
154. Huber E. J., Jr., Head E. L., Holley C. E., Jr. — «J. Phys. Chem.», 1960, v. 64, p. 379.
155. Huber E. J., Jr., Head E. L., Holley C. E., Jr. — «J. Phys. Chem.», 1960, v. 64, p. 1768.
156. Haschke J., Eick H. A. — «J. Phys. Chem.», 1968, v. 72, p. 4235.
157. Меньков А. А., Комиссарова Л. Н., Симанов Ю. Г., Спицын В. И. — ДАН СССР, 1961, т. 141, с. 364—367.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ К ГЛАВЕ IV

1. Picon M. — «Bull. Soc. Chim. France», 1960, v. 2, p. 223.
2. Picon M., Patrie M. — «Compt. Rend.», 1956, v. 243, p. 1769—1772.
3. Picon M., Domange L., Flahaut J. — «Bull. Soc. Chim. France», 1960, t. 26, p. 221—228.
4. Flahaut J., Guittard M. — «Compt. Rend.», 1956, v. 243, p. 1210—1212, 1419—1422.
5. Эллиот Р. П. Структуры двойных сплавов. Т. 2. М., «Металлургия», 1970, 472 с. с ил.
6. Zachariassen W. — «Acta Cryst.», 1949, v. 2, p. 57, 189, 291.
7. Zachariassen W. — «Acta Cryst.», 1949, v. 2, p. 60.
8. Семенович С. А., Сергеева В. М., Финогенов А. Д. — В кн.: Хим. связь в кристаллах. Минск, «Наука и техника», 1969, с. 282—291.
9. Cater E. D., Lee T. E., Johnson E. W. a. o. — «J. Phys. Chem.», 1965, v. 69, № 8, p. 2684—2689.
10. Klemm W., Meisel K. und v. Vogel H. U. — «Z. Anorg. Allgem. Chem.», 1930, Bd 190, S. 123—144.
11. Гшнейднер К. А. Сплавы редкоземельных металлов. М., «Мир», 427 с. с ил.
12. Flahaut J., Guittard M., Patrie M. — «Bull. Soc. Chim. France», 1959, N11—12, p. 1917—1920.
13. Бокий Г. Б., Победимская Е. А. — «Вестник МГУ, сер. хим.», 1955, № 3, с. 160.
14. Flahaut J., Guittard M., Patrie M. a. o. — «Acta Cryst.», 1965, v. 19, N1, p. 14.
15. Miller J. F., Marson L. K., Himes R. C. Rare Earth Res. v. 2. New-York—London, Gordon and Breach Sci. Publishers, 1964, p. 135—146.
16. Радзиковская С. В., Марченко В. И. Сульфиды редкоземельных металлов и актиноидов. Киев, «Наукова думка», 1966. 140 с. с ил.
17. Iandelli A. В кн. «Rare Earth Research», ed. E. V. Kleber. The Macmillan Co., 1961, N 9, p. 135—141.
18. Iandelli A. — «Atti Accad. Nazl. Lincei, Rend. Classe Sci. Fis. Mat. Nat.», 1960, v. 29, p. 62—69.
19. Марченко В. И. — В кн.: Вопросы теории и применения редкоземельных металлов. М., «Наука», 1964, с. 177.
20. Picon M., Patrie M. — «Compt. Rend.», 1956, v. 242, p. 1321.
21. Зверева Н. П. — ДАН СССР, 1957, т. 113, с. 333.
22. Gaume-Mahn F. — «Bull. Soc. Chim. France», 1956, v. 22, p. 1862—1867.
23. Picon M., Flahaut J. — «Compt. Rend.», 1956, v. 243, p. 2074—2076.
24. Fried S., Hagemann F. and Zachariassen W. H. — «J. Amer. Chem. Soc.», 1950, v. 72, p. 771—775.
25. Flahaut J., Guittard M. — «Compt. Rend.», 1956, v. 242, p. 1308—1321.
26. Самсонов Г. В., Попова Н. М. и Тихомирова Л. И. — ЖПХ, 1958, т. 31, N 2, с. 153—157.
27. Eastman E. D. et al. — «J. Amer. Chem. Soc.», 1950, v. 72, p. 4019.
28. Gschneidner K. A. Rare Earth Alloys, XIII, Toronto, New-York, D. van Nostrand Company, Inc., 1961, 449 p. with, ill.
29. Eastmann E. D., Brewer L., Bromley L. A. a. e. — «J. Amer. Chem. Soc.», 1950, v. 72, No 5, p. 2248—2250.
30. Сплавы редкоземельных металлов. М., Изд-во АН СССР, 1962. 268 с. с ил. Авт.: Е. М. Савицкий, В. Ф. Терехова, И. В. Буров и др.
31. Эллиот Р. П. Структуры двойных сплавов. Т. 1. М., «Металлургия», 1970. 456 с. с ил.
32. Iandelli A. — «Gazz. Chim. Ital.», 1955, v. 85, p. 881—887.
33. Houston M. D. — «Ceramic Age», 1961, v. 77, p. 50—54.

34. Iandelli A. — «Z. Anorg. Allgem. Chem.», 1956, Bd 22, S. 81—86.
35. Domange L., Flahaut J., Guittard M. — «Compt. Rend.», 1959, v. 249, p. 697—699.
36. Klemm W., Senff H. — «Z. Anorg. Allgem. Chem.», 1939, Bd 241, S. 259—263.
37. Nowacki W. — «Z. Kryst.», 1938, Bd A99, S. 339—341.
38. Flahaut J., Guittard M., Loriers J. e. a. — «Compt. Rend.», 1957, v. 245, p. 2291—2293.
39. Olcese G. L. — «Atti Accad. Nazl. Lincei. Rend. Classe Sci. Fis. Mat. Nat.», 1961, v. 30, p. 195—200.
40. Olcese G. L. — «Atti Accad. Nazl. Lincei, Rend. Classe Sci. Fis. Mat. Nat.», 1961, v. 31, p. 256—259.
41. Bruzzzone G. — «Atti Accad. Nazl. Lincei. Rend. Classe Sci. Fis. Mat. Nat.», 1961, v. 30, p. 208—213.
42. Bruzzzone G. — «Atti Accad. Nazl. Lincei Rend. Classe Sci. Fis. Mat. Nat.», 1961, v. 31, p. 260—264.
43. Flahaut J., Guittard M. — «Compt. Rend.», 1956, v. 242, p. 13—18.
44. Меньков А. А., Комиссарова Л. Н., Симанов Ю. П., Спицын В. И. — ДАН СССР, 1961, т. 141, N 2, с. 364—367.
45. Domange L., Flahaut J., Guittard M. e. a. — «Compt. Rend.», 1958, v. 247, p. 1614—1616.
46. Flahaut J., Domange L., Guittard M. e. a. — «Bull. Soc. Chim. France», 1961, N1, p. 102—105.
47. Flahaut J., Domange L., Patrie M. e. a. — «Compt. Rend.», 1960, t. 251, N 15, p. 1517—1519, 2535.
48. Полупроводники. Под ред. Н. Б. Хеннея. М., ИЛ, 1962. 667 с. с ил.
49. Flahaut J., Domange L., Pardo M. — «Compt. Rend.», 1964, v. 258, p. 594.
50. Picon M., Coghe G. — «Compt. Rend.», 1931, v. 193, p. 593—597.
51. Радзиковская С. В., Самсонов Г. В. — ДАН УССР, 1961, т. 2, с. 74.
52. Fatuzzo E. — «Phys. Rev.», 1962, v. 127, p. 2036.
53. Domange L., Flahaut J., Guittard M. — «Compt. Rend.», 1959, v. 249, p. 697.
54. Flahaut J., Guittard M., Loriers J. e. a. — «2e colloque sur la chimie des hautes temperatures». Paris, Edit. C. N. R. S., 1959, p. 51.
55. Eick H. — «J. Amer. Chem. Soc.», 1958, v. 80, p. 43.
56. Техника высоких температур. Под ред. И. Э. Кэмпбелла. М., ИЛ, 1959. 596 с. с ил.
57. Дудник Е. М., Лашкарев Г. В., Падерно Ю. Б., Оболончик В. А. — «Изв. АН СССР. Неорганические материалы», 1966, № 6, с. 980—983.
58. Picon M. e. a. Congr. Intern. Chim. Pure Appl., 16, Paris, 1957, Mem. Sect., Chim. Minerale, 1958, p. 685.
59. Mistler R. E., Ploetz G. L., Smith J. A. — «J. Amer. Ceram. Soc.», 1963, v. 46, p. 561.
60. Litz L. M. High Temperature Technology. Stanford. Research Inst. Menlo Park, Calif., 1959, p. 134.
61. Eastman E. D., Brewer L., Bromley L. A. a. o. — «J. Amer. Chem. Soc.», 1951, v. 73, N 8, p. 3896—3898.
62. Cater E. D., Steiger R. P. — «J. Phys. Chem.», 1968, v. 72, № 6, p. 2231—2233.
63. Фесенко В. В., Турчанин А. Г., Гусева Е. А., Дроздова С. В. — ЖФХ, 1971, т. 45, вып. 4, с. 994.
64. Пауков И. Е., Ногтева В. В., Ярембаш Е. И. — ЖФХ, 1969, т. 43, № 9, с. 2351—2353.

65. Kelley K. K., King E. G. Contribution to the data theoretical metallurgy, XIV. Entropies of the elements and inorganic compounds. Bur. Mines Bull., 592, Wash., 1961. 149 p.
66. Ногтева В. В., Пауков И. Е., Ярембаш Е. И. — ЖФХ, 1969, т. 43, № 9, с. 2344—2346.
67. Голубков А. В., Тихонов В. В. — ФТТ, 1967, т. 9, № 3, с. 954—956.
68. Correns P., Smoes S., Drowart J. — «Trans. Faraday Soc.», 1967, v. 63, p. 2140.
69. Феночка Б. В., Гордиенко С. П., Фесенко В. В. — ЖФХ, 1970, т. 44, № 8, с. 2033.
70. Evans J. C., Berstein H. J. — «Can. J. Chem.», 1956, v. 34, p. 1083.
71. Evans M. W. Natl. Nuclear Energy Ser., Div. IV, v. 198, The Chemistry and Metallurgy of Miscellaneous Materials. Ed. L. L. Quill, New York, Toronto, London, 1950. 312 p.
72. Wilcox D. E., Bromley L. A. — «Ind. Eng. Chem.», 1963, v. 55, p. 32.
73. Rossini F. D., Wagman D. D., Evans W. H. a. o. Selected values of chemical thermodynamic properties. Circ. Nat. Bur. Stand., N 500, 1952. 1268 p.
74. Spedding F. H., Miller C. F. — «J. Amer. Chem. Soc.», 1952, v. 74, p. 4195.
75. Hart D. — «J. Phys. Chem.», 1952, v. 56, p. 202.
76. Финогенов А. Д. — ЖФХ, 1969, т. 43, № 8, с. 2111—2113.
77. Латимер В. М. Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах. М., ИЛ, 1954, 400 с. с ил.
78. Карапетьянц М. Х. — «Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева». М., Химиздат, 1955, т. 20, с. 10.
79. Fries J. — «Nucl. Sci. Abstr.», 1968, v. 22, 27515, p. 1970.
80. Феночка Б. В., Гордиенко С. П., Фесенко В. В. — ЖФХ, 1970, т. 44, вып. 8, с. 2033.
81. Smoes S., Correns P., Bergman C., Drowart J. — «Trans. Faraday Soc.», 1969, v. 65, N3, p. 682—687.
82. Domb C., Rowers R. G. — «J. Phys. (Proc. Phys. Soc.)», 1969, v. 62, N4, p. 755—758.
83. Марченко В. И., Самсонов Г. В. — ФММ, 1963, т. 15, № 4, с. 631.
84. Термические свойства индивидуальных веществ. Т. I. М., Изд-во АН СССР, 1962 с. Авт.: Л. В. Гуревич, Г. А. Хачурузов, В. А. Медведев и др.
85. Askegman R., Rauch E., Thorn R. — «J. Chem. Phys.», 1964, v. 40, p. 883.
86. Физико-химические свойства элементов. Справочник. Под ред. Г. В. Самсонова. Киев, «Наукова думка», 1965, 807 с.
87. Guggenheimer K. — «Proc. Phys. Soc.», 1946, A, v. 58, p. 456.
88. Gschneidner K. — «J. Less-Common Metals», 1969, v. 17, p. 1.
89. Moruzia V., Teanney D. — «Solid State Comm.», 1963, v. 1, p. 127.
90. Феночка Б. В., Фесенко В. В., Гордиенко С. П. Всесоюзный симпозиум по физическим свойствам и электронному строению редкоземельных металлов, их соединений и сплавов (Тезисы докладов). Киев, ОНТИ ИПМ АН УССР, 1968, с. 21.
91. Montgomery R. L. — «U. S. Bur. Mines, Rept. Invest.», 1959, N5468. p. 3.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ К ГЛАВЕ V

1. Klemm W., Winkelmann G. — «Z. anorg. allg. Chem.», 1956, Bd 288, S. 87.
2. Gaume-Mahn F. — «Bull. Soc. chim. France», 1956, p. 1862.
3. Iandelli A. — «Z. anorg. allg. Chem.», 1956, Bd 288, S. 81.

4. Eick H. A., Baenziger N. C., Eyring L. — «J. Amer. Chem. Soc.», 1956, v. 78, p. 5987.
5. Anselin F. — «Compt. Rend.», 1963, v. 256, p. 2616.
6. Gambino P. J., Cuomo J. J. — «J. Electrochem. Soc.», 1966, v. 113, p. 401.
7. Mc Whan D. B. — «J. Chem. Phys.», 1966, v. 44, p. 3528.
8. Child H. R., Wilkinson M. K., Cable J. W. a. o. — «Phys. Rev.», 1963, v. 131, p. 922.
9. Busch G., Junod P., Vogt O., Hulliger F. — «Phys. Letters», 1963, v. 6, p. 79.
10. Von Essen U., Klemm W. — «Z. anorg. allg. Chem.», 1962, Bd 317, S. 25.
11. Самсонов Г. В. Нитриды. Киев, «Наукова думка», 1969. 380 с. с ил.
12. Kelley K. K. — «U. S. Bur. Mines», 1937, N 407, 66 p.
13. Gingerich K. A. — «J. Chem. Phys.», 1971, v. 54, p. 3720.
14. Gschneidner K. Rare Earth Alloys, XIII, D. van Nostrand Company, Inc., 1961, 449 p.
15. Lallement R., Veyssie J. J. — «Progr. Sci. Techn. Rare Earths», 1968, v. 3, p. 284.
16. Cempter C. P., Krikorian N. H. and McGuire J. C. — «J. Phys. Chem.», 1957, v. 61, N 9, p. 1237—1238.
17. Berton A., Chaussy J., Veyssie J. J. — «Ann. Acad. Sci. Fennica», 1966, v. 210, p. 233.
18. Stutius W. — «Physik kondensier. Materie», 1969, v. 10, p. 152.
19. Joung R. A., Ziegler W. T. — «J. Amer. chem. Soc.», 1952, v. 74, p. 5251.
20. Neumann B., Kröger C., Kunz H. — «Z. anorg. allg. Chem.», 1934, Bd 218, S. 379.
21. Kubaschewski O., Evans E. Metallurgical thermochemistry 3rd. ed., XIV, London, Pergamon Press.
22. Wu Chung — Hsing. Ber. Beruforschungsanlage. Julich, 1971, N 739, S. 60.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ К ГЛАВЕ VI

1. Spedding F. H., Gschneidner K., Jr., and Daane A. H. — «J. Amer. Chem. Soc.», 1958, v. 80, p. 4499—4503.
2. Masao Atoy, Gschneidner K., Jr., Daane A. H. a. o. — «J. Amer. Chem. Soc.», 1958, v. 80, p. 1804—1808.
3. The rare earths. Ed. by Spedding F. H. and Daane A. H. New York—London, Wiley, 1961, XI, 641 p. with ill.
4. Wyckoff R. W. G. Crystall Structures, 2d. ed. v. 1. N. Y. — L. Sydney, 1963, 467 p. with ill.
5. Vickery R. C., Sedlacek R., Ruben A. — «J. Chem. Soc.», 1959, v. 2, p. 498—503.
6. Dancy E. A., Everett L. H., McCabe C. L. — «Trans. Metallurg. Soc. AIME», 1962, v. 224, N 6, p. 1095—1104.
7. Матюшенко Н. Н. Кристаллические структуры двойных соединений. М., «Металлургия», 1969. 304 с. с ил.
8. Самсонов Г. В. Тугоплавкие соединения редкоземельных металлов с неметаллами. М., «Металлургия», 1964. 244 с. с ил.
9. Rassaerts H., Nowotny H., Yinek G., Benovsky F. — «Monatsh. Chem.», 1967, Bd 98, N 2, S. 460—468.
10. Самсонов Г. В., Макаренко Г. Н., Косолапова Т. Я. — ДАН СССР, 1962, т. 144, № 5, с. 1062—1065.
11. Mendez-Pefialosa, Taylor R. E. — «J. Amer. Ceram. Soc.», 1964, v. 47, N 2, p. 101.
12. Stackelberg M. — «Zs. Elektrochemie», 1931, Bd 37, S. 542.

13. Сплавы редкоземельных металлов. М., Изд-во АН СССР, 1962. 268 с. с ил. Авт.: Е. М. Савицкий, В. Ф. Терехова, И. В. Бурова и др.
14. Успехи в химии и технологии редкоземельных элементов. Под ред. Лероя Эйринга. М., «Металлургия», 1970. 488 с. с ил.
15. Гордиенко С. П., Феночка Б. В., Фесенко В. В. Редкоземельные металлы и их тугоплавкие соединения. Киев, «Наукова думка», 1971. 168 с. с ил.
16. Spedding F. H., Gschneidner K. A., Daane A. H. — «Trans. Metallurg. Soc. AIME», 1959, v. 215 (2), p. 192.
17. Auer-Welsbach H., Nowotny H. — «Monatsh. Chem.», 1961, Bd 92, S. 198—202.
18. Самсонов Г. В., Макаренко Г. Н., Косолапова Т. Я. — ЖНХ, 1962, т. 7, с. 978.
19. Самсонов Г. В., Макаренко Г. Н., Косолапова Т. Я. — ЖПХ, 1961, т. 34, с. 1444—1448.
20. Faircloth R. L., Flowers R. H., Pummery F. C. W. — «J. Inorg. and Nucl. chem.», 1968, v. 30, N 2, p. 499—518.
21. Balducci G., Capabli A., De Maria G., Guido M. — «J. Chem. Phys.», 1969, v. 50, N 5, p. 1969—1974.
22. Winchel P., Baldwin N. L. — «J. Phys. Chem.», 1967, v. 71, p. 4476.
23. De Maria G., Balducci G., Capabli A. and Guido M. — «Proc. Brit. Ceram. Soc.», 1967, v. 8, p. 127.
24. Avery D. F., Cuthbert J., Silk C. — «Brit. J. Appl. Phys.», 1967, v. 18, p. 1133.
25. Guthbert J., Faircloth R. L., Flowers R. H., Pummery F. C. W. — «Proc. Brit. Ceram. Soc.», 1967, v. 8, p. 155—173.
26. Stout N. D., Hoenig C. L., Nordine P. C. — «J. Amer. Ceram. Soc.», 1969, v. 52, p. 145.
27. Gebelt R. E., Eick H. A. — «J. Chem. Phys.», 1966, v. 44, N 8, p. 2872—2876.
28. Flowers R. H. Res. Group. U. S. Atomic Energy Author., 1965, N AERE—R 5012, p. 7.
29. Bredig M. A. — «J. Amer. Ceram. Soc.», 1960, v. 43, p. 493.
30. Balducci G., Capabli A., De Maria G. and Guido M. — «J. Chem. Phys.», 1969, v. 51, N 7, p. 2871—2876.
31. Balducci G., De Maria G. and Guido M. — «J. Chem. Phys.», 1969, v. 51, № 7, p. 2876—2879.
32. Haschke J. M., Eick H. A. — «J. Phys. Chem.», 1968, v. 73, № 5, p. 1697—1702.
33. De Maria G., Guido M., Malaspina L. a. o. — «J. Chem. Phys.», 1965, v. 43, N 12, p. 4449—4452.
34. Chupka W. A., Berkowitz J., Giese C. F. a. o. — «J. Phys. Chem.», 1958, v. 62, p. 611.
35. Hoenig C. L., Stout N. D., Nordine P. C. — «J. Amer. Ceram. Soc.», 1967, v. 50, N 8, p. 385.
36. Balducci G., Capabli A., De Maria G. a. o. — «J. Chem. Phys.», 1965, v. 43, p. 2136—2137.
37. Gingerich K. — «J. Chem. Phys.», 1969, v. 50, p. 2255.
38. Jackson D. D., Barton G. W., Krikorian O. H., Newbury R. S. Thermodynamic nuclear materials, International Atomic Energy Agency. Vienna, 1962, p. 529.
39. Gebelt R. E., Eick H. A. — «Thermodynamics», v. 1, Vienna, 1966, p. 291—308, Discuss., p. 370—372.
40. Mott W. R. — «Trans. Amer. Electrochem. Soc.», 1918, v. 34, p. 255—288.
41. Haschke J. M., Eick H. A. — «J. Amer. Chem. Soc.», 1970, v. 92, p. 1526.
42. Baker F. B., Huber E. J., Jr., Holley C. E. Jr., a. o. — «J. Chem. Thermodynam.», 1971, v. 3, p. 77.

43. Anderson J. S., Bagshaw A. N. — «Colloq. int. CNRS», 1970, N 180/1, p. 397.
44. Filby E. E., Ames L. L. — «J. Phys. Chem.», 1971, v. 75, p. 818.
45. Stearns C. A., Kohl F. J. — «J. Chem. Phys.», 1971, v. 54, p. 5180.
46. Kohl F. J., Stearns C. A. — «J. Chem. Phys.», 1970, v. 52, p. 6310.
47. Filby E. E., Ames L. L. — «High Temp. Sci.», 1971, v. 3, p. 41.
48. Brewer L., Krikorian O. — «J. Electrochem. Soc.», 1956, v. 103, p. 38.
49. Janaf Thermochemical Tables. The Dow Chemical Co., Midland, Mich., 1963 г.
50. Wakefield G. F., Daane A. H., Spedding F. H. in Proc. Conf. Rare Earth Res., 4th, Phoenix, Ariz, 1964 (1955). 749 p.

Яков Иванович Герасимов,
Александр Николаевич Крестовников,
Федор Андреевич Кузнецов,
Владимир Иванович Лаврентьев,
Анатолий Леонтьевич Ломов

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА В ЦВЕТНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ
Том VII

Редактор издательства М. С. Архангельская
Художественный редактор Г. А. Жегин
Технический редактор Е. Б. Вайнштейн
Корректоры: Н. И. Шефтель, Ю. И. Королева
Переплет художника Д. В. Орлова
Сдано в набор 10/VII 1974 г. Подписано в печать 19/IV 1975 г.
Т-07524. Формат бумаги 60×90^{1/16}. Бумага типографская № 2.
Печ. л. 18,5. Уч.-изд. л. 22,55.
Тираж 3000 экз. Заказ 1356. Изд. № 2612. Цена 1 р. 29 к.

Издательство «Металлургия», 119034, Москва, Г-34
2-й Обыденский пер., д. 14

Ленинградская типография № 6 Союзполиграфпрома
при Государственном комитете Совета Министров СССР
по делам издательств, полиграфии и книжной торговли
193144, Ленинград, С-144, ул. Моисеенко, 10

ЗАМЕЧЕННЫЕ ОПЕЧАТКИ

Стр.	Строка	Напечатано	Должно быть
5	8-я св.	1 эв/ N_H	1 эв· N_A
20	Продолжение табл. 12	Добавить сноску: * ⁸ Spedding F. H., Daane A. H., Jennings L. D. AEC Rept. ISC—1049, 1958.	
21	Табл. 13, 25-я св.	Исключить: 111,6 25 [50]	
51	Табл. 54, 1-я сн.	9,874	9,974
77	Продолжение табл. 86, гр. 3, 10-я сн.	18450	18540
77	Табл. 87, гр. 8, 7-я сн.	—9377	—9,377
97	Продолжение табл. 106, гр. 3, 2-я св.	0910 ± 70	10910 ± 70
103	Табл. 112, гр. 2, 3, 7-я сн.	Гр. 2, 3: * 7,075	Гр. 1, 2, 3: PrF ₃ * 7,075
111	Табл. 118, гр. 4, 5-я св.	43,2 ± 2,5 *	43,2 ± 1,5 *
175	6-я сн.	Бенкером	Бейкером
194	11-я сн.	Цагарайшвили	Цагарейшвили
208	Табл. 236, головка, 1-я гр. справа	Li ₂ O ₃ (кубич.)	Li ₂ O ₃ (кубич.)*

Заказ 1356