

546.13

H-23

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО  
ОБРАЗОВАНИЯ РСФСР  
ЛЕНИНГРАДСКИЙ ОРДЕНА ЛЕНИНА ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ имени А. А. ЖДАНОВА

---

---

Г. И. НОВИКОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ ХИМИИ  
ХЛОРИДОВ И ОКСИХЛОРИДОВ  
НЕКОТОРЫХ РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ  
ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени  
доктора химических наук

2449 а.

БИБЛИОТЕКА БТИ  
имени С. М. НИРОВА

Работа выполнена на химическом факультете Ленинградского ордена  
Ленина Государственного университета имени А. А. Жданова.

---

## ВВЕДЕНИЕ

Шкала температур от значений близких к абсолютному нулю до нескольких тысяч градусов широко используется в производственных и исследовательских целях. Вместе с этим идет процесс дальнейшего проникновения в более высокотемпературную область и эту тенденцию следует считать объективно необходимой. Она вызвана развитием ряда новых областей техники, прежде всего атомной энергетики, эксплуатации газовых турбин, ракет и других.

Применение высоких температур предъявляет дополнительные требования в отношении качества используемых материалов, которые должны выдерживать нагрузки в жестких условиях эксплуатации. В связи с этим возник повышенный интерес ко многим редким металлам и их сплавам, керамическим и керамико-металлическим материалам и т. д.

В исследовательском плане использование высоких температур выдвинуло, в качестве первоочередной, проблему изучения химии парообразного состояния, поскольку в этих условиях даже самые стойкие материалы приобретают свойство летучести. Кроме того многие процессы производства указанных выше материалов так или иначе связаны с использованием паро-газовых смесей сложного состава, являющихся частями еще более сложных, гетерогенных систем. Отсюда необходимость понимания химизма ряда высокотемпературных процессов и их энергетики. С точки зрения перспектив эти исследования служат цели развития теоретических основ ряда производственных процессов, прежде всего металлургии.

В настоящей работе излагаются материалы термодинамического исследования соединений преимущественно редких элементов при сравнительно невысоких (до 1500°) температурах, причем особое внимание уделяется изучению систем с газовой фазой сложного молекулярного состава.

Результаты исследования обсуждаются главным образом с позиций стабилизаций или дестабилизации веществ при переходе в пар и корреляции между процессами сублимации (испарения), полимеризации, комплексообразования, а также диссоциации и диспропорционирования по ступеням окисления и замещения соединений, образующих плеяды родственных форм.

Объектами исследования в нашей работе служили хлориды и оксихлориды таких элементов, как хром, молибден, вольфрам, тантал, некоторые редкоземельные элементы (Р. З. Э.), комплексные хлориды редкоземельных, щелочноземельных элементов и тория с хлоридами щелочных металлов.

Выбор объектов был произведен таким образом, чтобы можно было наиболее полно и просто ответить на поставленные выше вопросы, проделанная работа имела практическую значимость, а исследуемые соединения охватывали основные типы плеяд. Нами исследовались соединения трех типов:

а) бинарные хлориды типа  $MeCl_x$ , образующие плеяды соединений различных ступеней окисления;

б) смешанные соединения типа оксихлоридов  $MeO_xCl_y$ . В плеядах таких форм соединения отличаются между собой главным образом ступенями замещения;

в) двойные или комплексные хлориды, типа  $Me Me'Cl_{x+1}$ , где  $Me$  — элемент группы щелочных металлов. В таких плеядах соединения различаются, в основном, ступенями координации, хотя могут быть и более сложные варианты.

Выбор в качестве объектов исследования хлоридов объясняется тем, что в соединениях с хлором проявляется высокое значение координационного числа, а это способствует, при удачном выборе второго партнера, образованию соединений с наибольшим числом аддендов, т. е. приводит к широкому набору форм в пределах каждой плеяды. Хлоридам менее чем другим соединениям свойственно образование фаз переменного состава и полимерных структур в твердом состоянии, что облегчает интерпретацию данных тензиметрических исследований. Хлоридам более чем представителям многих других классов соединений свойственна летучесть. При этом они не так химически активны, как фториды, но более прочны, чем бромиды и иодиды. Наконец, изучение свойств хлоридов имеет большое практическое значение.

Хлорирующие методы переработки руд и концентратов, металлотермия хлоридов, разделение и очистка элементов путем дистилляции хлоридов, электролиз хлоридных расплавов, рафинирование металлов с транспортом хлоридов — далеко не полный перечень путей промышленного использования хлора и его соединений.

Основным методом исследования в настоящей работе является термодинамический метод, применение которого к изучению конденсированных и парообразных форм (в нашем случае оксихлоридов, простых и комплексных хлоридов) является базой для рассмотрения вопросов, связанных с определенными положениями учения о химической связи в соединениях многоэлектронных элементов IV, V и VI периодов Системы. Для интерпретации результатов проведенного термодинамического исследования нам желательно было бы привлечь такие современные теории, как метод молекулярных орбиталей, теорию поля лиганд, интересной могла бы быть попытка применить основные положения этих методов к описанию свойств молекул парообразных соединений, рассмотреть вопрос о правомерности перенесения на парогазовые среды представлений о кислотно-основном взаимодействии, сопоставить особенности образования и поведения комплексных соединений в парах и растворах и т. д.

Однако решение столь многочисленных задач в рамках одной работы невозможно. Поэтому, планируя в дальнейшем вернуться к ним, в данной работе, мы ограничились рассмотрением следующих вопросов:

- 1) определение условий стабилизации или дестабилизации при переходе в пар простых и комплексных соединений в отношении процессов диссоциации и диспропорционирования, а также влияние летучести партнеров реакции на устойчивость в паре исходной формы;
- 2) обсуждение вопроса о корреляции термической прочности исходной формы и продуктов ее распада, находящихся в димерном состоянии. При этом димеризация в паре (как частный случай полимеризации) рассматривается в качестве общего свойства элементов и соединений.

При рассмотрении этих вопросов широко использовалось сопоставление свойств парообразных хлоридов в свете термодинамики и Периодического закона Д. И. Менделеева, как один из универсальных методов вскрытия закономерностей.

## I. КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАСЧЕТА СОСТАВА ПАРА

Термодинамическое исследование хлоридов, оксихлоридов и двойных (комплексных) хлоридов указанных выше элементов потребовало привлечения широкого набора экспериментальных методов, часть которых была либо усовершенствована, либо разработана заново. В работе широко использовались такие методы, как термография, калориметрия, отчасти магнетохимия и спектрофотометрия, однако основой наших экспериментальных исследований явилась тензиметрия. Основная цель заключалась в установлении схем происходящих в паре превращений и в количественном расчете молекулярного состава пара. С этой точки зрения в работе рассматриваются методы статические, квазистатические, динамические и кинетические. Расчет состава пара основан на определении некоторых независимых характеристик равновесной системы, которые могут быть выражены через парциальные давления парообразных форм. Очевидно, что число таких уравнений должно быть равным числу искомых величин.

Наиболее существенными из таких характеристик можно считать следующие:

1. Общее давление насыщенного или ненасыщенного пара:

$$P_{\text{общ}} = \sum_i P_i \quad (1)$$

где  $P_i$  — парциальные давления соединений.

2. При оптико-тензиметрических исследованиях также оптическая плотность пара:

$$\frac{DRT}{d} = K_i P_i \quad (2)$$

где  $D$  — оптическая плотность,  $R$  — газовая постоянная,  $T$  — температура,  $d$  — толщина светопоглощающего слоя,  $K_i$  — парциальный коэффициент экстинкции.

3. Брутто-состав пара, определяемый отношением числа брутто-молей компонента  $A$  ( $\bar{n}_A$ ) к числу брутто-молей компонента  $B$  ( $\bar{n}_B$ ) в двухкомпонентной системе:

$$N = \frac{\bar{n}_A}{\bar{n}_B} = \frac{\sum \mu P_A}{\sum \nu P_B} \quad (3)$$

где  $N$  — брутто-состав пара,  $P_A$  и  $P_B$  — парциальные давления соединений, содержащих соответственно  $A$  и  $B$  компоненты  $\mu$  и  $\nu$  — индексы при  $A$  и  $B$  в формулах соединений.

4. Плотность пара насыщенного и ненасыщенного  $\rho = \frac{m}{V}$

где  $m$  — весовое количество пара,  $V$  — его объем. Выражение плотности пара через парциальные давления имеет вид:

$$\rho RT = \sum_i M_i P_i \quad (4)$$

где  $M_i$  — молекулярные веса парообразных соединений.

5. В качестве независимых уравнений могут быть использованы также значения констант равновесия хорошо изученных процессов, входящих в качестве составной части в исследуемую систему.

6. При изучении состава пара над расплавами в двухкомпонентных системах дополнительное уравнение можно получить из зависимости общего давления и брутто-состава пара от брутто-состава расплава ( $x$ ). Для этой цели берутся производные по  $dx$  выражений (1) и (3), а также всех независимых выражений констант равновесия системы, имея в виду, что  $\left(\frac{dk}{dx}\right)_T = 0$ . Для брутто-состава расплава, при котором производная давления пара двойного соединения в этой системе равна нулю, т. е.  $\left(\frac{dp_{д.с}}{dx}\right)_T = 0$ , имеем возможность решить получившуюся систему уравнений, исключив все производные, кроме  $\left(\frac{P_{общ.}}{dx}\right)_T$  и  $\left(\frac{dN}{dx}\right)_T$ , значения для которых можно получить из анализа экспериментальных данных. Таким образом получается новое независимое уравнение вида:

$$\left(\frac{P_{общ.}}{dx}\right)_T : \left(\frac{dN}{dx}\right)_T = f(P_i) \quad (5)$$

Применимость этого уравнения ограничивается появлением в некоторых случаях особых точек на линиях  $P_{общ.} = f_1(x)$  и  $N = f_2(x)$  (экстремумов, перегибов).

7. В некоторых конкретных случаях можно использовать в качестве дополнительных данных условия стехиометрии

(для ненасыщенного пара), или приближенные способы оценки парциального давления одного из компонентов пара (в насыщенном паре над расплавами) и т. д.

8. В области низких давлений наиболее распространенными способами являются эффузионные методы Кнудсена и торзионный, из которых первый позволяет определить значение;

$$P_{\text{общ.}} \sqrt{M_{\text{ср.}}} \quad (6)$$

а второй — непосредственно  $P_{\text{общ.}}$ . Величина же  $\sqrt{M_{\text{ср.}}}$  может быть выражена через парциальные давления следующим образом:

$$\sqrt{M_{\text{ср.}}} = \frac{m \sqrt{2\pi RT}}{at \sum_i P_i} \quad (7)$$

К сожалению, совместное использование результатов обоих разновидностей эффузионного метода встречает трудности из-за малой относительной точности. Однако, комбинация с другими методами, например, с данными по брутто-составу пара, широко используется.

Поскольку тензиметрические исследования в реферируемой работе имели преимущественное значение, вопросам усовершенствования некоторых из существующих и создания новых методов тензиметрии уделялось большое внимание. Так были существенно усовершенствованы циркуляционный метод, статический метод с мембранным нульманометром, метод точек кипения, внесены конструктивные изменения в комбинированный эффузионно-торзионный, созданы оптико-тензиметрический, весовой и метод газового вытеснения. С помощью их, а также используя некоторые возможности для проведения масс-спектрометрических исследований, с привлечением термографии и калориметрии были получены результаты, краткое описание которых приводится ниже.

## II. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ХЛОРИДОВ ХРОМА, МОЛИБДЕНА, ВОЛЬФРАМА И ТАНТАЛА

В процессе термодинамического исследования хлоридов хрома, молибдена, вольфрама и тантала были изучены равновесия и получены результаты, приведенные в таблицах 1, 2, 3, 4.



Таблица 1

Равновесия	Температурный интервал (°К)	$\Delta H_T^0$ ккал/моль	$\Delta S_T^0$ (э. е.)
$(CrCl_4) + (CrCl_2) = 2(CrCl_3)$ $[CrCl_3] = (CrCl_3)$	1240—1300 1065—1230	$24,4 \pm 2$ $47,6 \pm 3$	$19,2 \pm 2$ $37,4 \pm 3$

Таблица 2

Равновесия	Температурный интервал (°К)	$\Delta H_T^0$ ккал/моль	$\Delta S_T^0$ (э. е.)
$[MoCl_6] = [MoCl_5] + \frac{1}{2}(Cl_2)$	420—470	4	8
$(MoCl_6) = (MoCl_4) + \frac{1}{2}(Cl_2)$	475—720	$12,8 \pm 1$	$14,8 \pm 1$
$\{MoCl_5\} = (MoCl_5)$	475—550	$13,9 \pm 0,5$	$25,3 \pm 0,5$

Таблица 3

Равновесия	Температурный интервал (°К)	$\Delta H_T^0$ (ккал/моль)	$\Delta S_T^0$ (э. е.)
$[WCl_6]_\alpha = (WCl_6)$	480—504	$20,1 \pm 0,3$	$34,3 \pm 0,5$
$[WCl_6]_\beta = (WCl_6)$	504—534	$16,8 \pm 0,3$	$27,5 \pm 0,5$
$\{WCl_6\} = (WCl_6)$	534—626	$15,0 \pm 0,5$	$26,2 \pm 1,0$
$(WCl_6) = (WCl_5) + \frac{1}{2}(Cl_2)$	610—730	$21,0 \pm 1,0$	$24,0 \pm 1,0$
$(WCl_6) = (WCl_4) + (Cl_2)$	620—730	$46,0 \pm 5,0$	$56,0 \pm 5,0$
$[WCl_5] = (WCl_5)$	430—540	$18,1 \pm 0,5$	$30,2 \pm 0,7$
$\{WCl_5\} = (WCl_5)$	540—600	$13,2 \pm 0,8$	$23,1 \pm 1,0$
$(W_2Cl_{10}) = 2(WCl_5)$	540—770	$10,0 \pm 4,0$	$22,0 \pm 6,0$
$2[WCl_5] = (WCl_4) + (WCl_6)$	650—830	$13,3 \pm 1,0$	$5,8 \pm 1,0$
$[WCl_4] = (WCl_4)$	630—830	$38,0 \pm 3,0$	$47,0 \pm 3,0$
$3[WCl_4] = [WCl_2] + 2(WCl_6)$	590—710	$67,6 \pm 2,0$	$91,0 \pm 3,0$
Калориметрические данные			
$[WCl_2] = [W] + (Cl_2)$	298	$60,0 \pm 5,0$	—
$[WCl_6]_\alpha = [W] + 3(Cl_2)$	298	$163,0 \pm 1,0$	—

Таблица 4

Равновесия	Температурный интервал (°C)	$\Delta H_T^0$ (ккал/моль)	$\Delta S_T^0$ (э. е.)
$\text{TaCl}_6 = (\text{TaCl}_5)$	425—490	$22,7 \pm 1,0$	$45,2 \pm 1,0$
$\{ \text{TaCl}_5 \} = (\text{TaCl}_5)$	490—530	$14,9 \pm 1,0$	$29,4 \pm 1,0$
$2 [\text{TaCl}_4] = [\text{TaCl}_3] + (\text{TaCl}_5)$	520—570	$27,0 \pm 2,0$	$48,3 \pm 2,0$
$[\text{TaCl}_4] = (\text{TaCl}_4)$	520—625	$30,0 \pm 2,0$	$40,0 \pm 2,0$
$3 [\text{TaCl}_3] = 2 [\text{TaCl}_2] + (\text{TaCl}_5)$	650—700	$41,9 \pm 2,0$	$58,6 \pm 2,0$

Используя совокупность данных из таблиц 1, 2, 3 и 4, а также некоторых из литературы, были вычислены значения  $\Delta H_T^0$  и  $\Delta S_T^0$  образования хлоридов хрома, молибдена, вольфрама и тантала. Результаты эти приведены в таблицах 5, 6, 7 и 8.\*

Таблица 5

Соединения	Состояние	Образование из простых тел	
		$-\Delta H_{298}^0$ (ккал/моль)	$-\Delta S_{298}^0$ (э. е.)
$\text{CrCl}_4$	тв.	(100)	(53)
	пар	80,6	22,3
$\text{CrCl}_3$	тв.	121,9	50,3
	пар	76	13
$\text{CrCl}_2$	тв.	96,1	27,9
	пар	36	-13
$\text{CrCl}$	тв.	(47)	(14)
	пар	(-27)	(-36)

\* Данные для хлоридов хрома пересчитаны на 298°K с учетом значений теплоемкости, предложенных Дернером. В случае хлоридов молибдена, вольфрама и тантала значения  $\Delta H_T^0$  и  $\Delta S_T^0$  относятся к средним значениям экспериментального интервала температур.

Таблица 6

Соединения	Состояние	Образование из простых тел	
		$-\Delta H_{550^\circ\text{K}}^0$ (ккал/моль)	$-\Delta S_{550^\circ\text{K}}^0$ (э. е.)
$\text{MoCl}_6$	тв.	(125)	(82)
	пар	(105)	(48)
$\text{MoCl}_5$	тв.	121	74
	ж.	117	63
	пар	103	38
$\text{MoCl}_4$	тв.	109	54
	пар	90	23
$\text{MoCl}_3$	тв.	93	37
	пар	(54)	(9)
$\text{MoCl}_2$	тв.	68	28
	пар	(5)	(-5)
$\text{MoCl}$	тв.	(34)	(17)
	пар	(-69)	(-22)

Таблица 7

Соединения	Состояние	Образование из простых тел	
		$-\Delta H_{620^\circ\text{K}}^0$ (ккал/моль)	$-\Delta S_{620^\circ\text{K}}^0$ (э. е.)
$\text{WCl}_6$	тв.- $\alpha$	158	125
	тв.- $\beta$	155	118
	ж.	153	114
	пар	138	90
$\frac{1}{2} \text{W}_2\text{Cl}_{10}$	пар	122	72
$\text{WCl}_5$	тв.	135	97
	ж.	130	90
	пар	117	66
$\text{WCl}_4$	тв.	121	84
	пар	83	37

Продолжение табл. 7

Соединения	Состояние	Образование из простых тел	
		$-\Delta H_{620^\circ\text{K}}^0$ (ккал/моль)	$-\Delta S_{620^\circ\text{K}}^0$ (э. с.)
WCl <sub>3</sub>	тв. пар	(91)	(56)
		(27)	(14)
WCl <sub>2</sub>	тв. пар	59	28
		(-30)	(-10)
WCl	тв. пар	(30)	(14)
		(-115)	(-19)

Таблица 8

Соединения	Состояние	Образование из простых тел	
		$-\Delta H_{650^\circ\text{K}}^0$ (ккал/моль)	$-\Delta S_{650^\circ\text{K}}^0$ (э. е.)
TaCl <sub>5</sub>	тв.	197	71
	ж.	182	42
	пар	174	26
TaCl <sub>4</sub>	тв. пар	167	61
		137	21
TaCl <sub>3</sub>	тв. пар	134	50
		(75)	(8)
TaCl <sub>2</sub>	тв. пар	92	31
		(-2)	(-6)
TaCl	тв. пар	(46)	(16)
		(-91)	(-18)

Приведенные в таблицах 5—8 данные интересны во многих отношениях:

1) Прежде всего они получены в результате критической обработки большого числа известных в настоящее время экспериментальных данных и в силу этого содержат характеристики более точные, чем содержащиеся в ранее опубликованных обзорах.

2) Монотонно убывающий или экстремальный с ростом (X) ход значений энергий образования парообразных и кон-

денсированных форм в плеядах  $M-MCl_x$  свидетельствует о плавном изменении ряда существенных свойств хлоридов.

Эти особенности частично могут быть объяснены появлением связи металл—металл, когда речь идет о низших формах соединений в конденсированном состоянии, но с тех же позиций не могут быть объяснены для случая парообразных форм.

Более общее объяснение этому факту может быть дано с позиций выдвинутого проф. С. А. Щукаревым метода изотом и положения об эндоэффекте координации (ЭЭК). Согласно последнему значения средней энергии связей при увеличении числа аддендов у центрального атома уменьшаются. Степень этого уменьшения может быть различной, в силу чего произведение средней энергии связи и числа аддендов не дает линейно изменяющейся характеристики. Разность между гипотетической линейной и фактической характеристиками как раз и является количественной мерой эндо-эффекта координации:

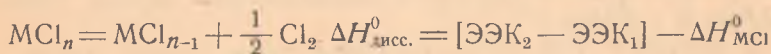
$$\text{ЭЭК} = \Delta H_{MCl}^0 \cdot n - \Delta H_{MCl_n}^0$$

Отсюда:

$$\Delta H_{MCl_{n-1}}^0 = \Delta H_{MCl}^0 (n-1) - \text{ЭЭК}_1$$

$$\Delta H_{MCl_n}^0 = \Delta H_{MCl}^0 \cdot n - \text{ЭЭК}_2$$

и следовательно для процесса:



Таким образом, энтальпия последовательных ступеней диссоциации определяется разностью ЭЭК на этих ступенях, что важно для объяснения дестабилизации в плеядах некоторых высших форм (возникновение верхнего предела устойчивости). Именно поэтому плеяда хлоридов хрома ограничена формой  $(CrCl_4)$ , а плеяда хлоридов молибдена —  $MCl_5$ . Таким образом линия примерно равных характеристик прочности проходит через  $CrCl_4$ ,  $MoCl_5$  и  $WCl_6$ . Что касается низших форм, моно- и дихлоридов, то здесь оказывается справедливым условие  $\text{ЭЭК} \approx 0$ . Последнее является важным условием дестабилизации монохлоридов за счет процессов деметаллизации:  $2MCl = M + MCl_2$ .

Этому могут способствовать особенности проявления в соединениях связи металл—металл, полимеризации и т. д.

При этом большое значение может иметь проявление так называемого „правила четности“.

Интересным является вопрос о ходе устойчивости форм в подгруппах Системы, в частности хлоридов подгруппы хрома. Здесь следует отметить, что именно ЭЭК ответствен за противоположность этого хода у высших и низших форм хлоридов. Устойчивость высших форм (с точки зрения диссоциации на простые тела) возрастает в ряду Cr—Mo—W, а низших в той же последовательности падает.

Приведенные в таблицах 8—11 данные позволили рассмотреть вопрос о термодинамических особенностях процессов получения металлических молибдена, вольфрама и тантала путем термической диссоциации их паробразных хлоридов в зависимости от давления, температуры, а также наличия или отсутствия восстановителя.

### III. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОКСИХЛОРИДОВ ХРОМА, МОЛИБДЕНА И ВОЛЬФРАМА

Проведено термодинамическое исследование в плеядах оксихлоридов молибдена, вольфрама и отчасти хрома и тантала.

Используя результаты тензиметрического исследования испарения и диссоциации паробразного  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$ , с учетом литературных и интерполированных данных, получены термодинамические характеристики оксихлоридов хрома, приведенные в таблице 9.

В процессе термодинамического исследования оксихлоридов молибдена были изучены равновесия приведенные в таблице 10.

Используя данные этой таблицы, а также значения  $\Delta H^0$  и  $\Delta S^0$  образования из простых тел  $[\text{MoCl}_3]$  (см. табл. 6) и  $\text{MoO}_3$  вычислены термодинамические характеристики образования оксихлоридов молибдена, приведенные в таблице 11. Там же даны интерполированные характеристики некоторых гипотетических оксихлоридов.

Проведено термографическое исследование в плеяде оксихлоридов вольфрама.

Термографически были изучены диаграммы плавкости  $\text{WO}_3\text{—WCl}_6$  и  $\text{WO}_2\text{—WCl}_6$  и показано образование соединений  $\text{WOCl}_4 \cdot \text{WO}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{WOCl}_3$ , а также сложных, комплексных форм  $4\text{WCl}_6 \cdot \text{WO}_3$ ,  $3\text{WCl}_6 \cdot \text{WO}_2$ ,  $\text{WCl}_6 \cdot 3 \cdot \text{WO}_2$ .

Таблица 9

Соединения	Состояние	Образование из простых тел		Соединения	Состояние	Образование из простых тел	
		$-\Delta H_{298}^0$ (ккал/моль)	$-\Delta S_{298}^0$ (э. е.)			$-\Delta H_{298}^0$ (ккал/моль)	$-\Delta S_{298}^0$ (э. е.)
CrO	тв. пар.	(120) -52,6	(28) (-4)	CrO <sub>2</sub>	тв. пар	139,4 14,6	42,0 (18)
CrOCl	тв. пар	139 60	40,6 (10)	CrO <sub>2</sub> Cl	тв. пар	(145) (120)	(50) (26)
CrOCl <sub>2</sub>	тв. пар	(143) (105)	(54) (23)	CrO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	ж. пар	143,1 133,2	58,0 33,6
CrOCl <sub>3</sub>	тв. пар	(121) (107)	(67) (37)				
CrOCl <sub>4</sub>	тв. пар	(94) (84)	(80) (50)				

Таблица 10

Равновесия	Температурный интервал (°K)	$\Delta H_T^0$ (ккал/моль)	$\Delta S_T^0$ (э. е.)
$3 [\text{MoOCl}_3] = [\text{MoCl}_3] +$ $+ (\text{MoO}_2\text{Cl}_2) + (\text{MoOCl}_4)$	500—590	47 ± 5	71 ± 10
$(\text{MoOCl}_4) = (\text{MoOCl}_3) + \frac{1}{2} (\text{Cl}_2)$	440—620	13,3 ± 1	28,1 ± 1
$[\text{MoO}_3] + (\text{Cl}_2) = (\text{MoO}_2\text{Cl}_2) +$ $+ \frac{1}{2} (\text{O}_2)$	370—1020	14,8 ± 1	16,0 ± 1
$[\text{MoOCl}_4] = (\text{MoOCl}_4)$	380	15 ± 2	31 ± 2
$\{\text{MoOCl}_4\} = (\text{MoOCl}_4)$	390—500	11,7 ± 1	21,9 ± 1
$[\text{MoO}_2\text{Cl}_2] = (\text{MoO}_2\text{Cl}_2)$	350—400	16,3 ± 1	35,5 ± 1
$[\text{MoOCl}_3] = (\text{MoOCl}_3)$	510—590	25	40

Результаты тензиметрических и калориметрических исследований приведены в таблице 12.

Таблица 11

Соединения	Состояние	Образование из простых тел		Соединения	Состояние	Образование из простых тел	
		$-\Delta H_{550^\circ\text{K}}^0$ (ккал/моль)	$-\Delta S_{550^\circ\text{K}}^0$ (э. е.)			$-\Delta H_{550^\circ\text{K}}^0$ (ккал/моль)	$-\Delta S_{550^\circ\text{K}}^0$ (э. е.)
MoO	тв. пар	(80) -100	(21) (-20)	MoO <sub>2</sub>	тв. пар	139,5 -13	(42) (0)
MoOCl	тв. пар	(112) (30)	(38) (-3)	MoO <sub>2</sub> Cl	тв. пар	(165) (120)	(62) (22)
MoOCl <sub>2</sub>	тв. пар	(135) (95)	(54) (14)	MoO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	тв. пар	179 163	80 45
MoOCl <sub>3</sub>	тв. пар	146 121	71 31				
MoOCl <sub>4</sub>	тв. ж. пар	149 146 134	90 81 59				

Таблица 12

Равновесия	Температурный интервал (°К)	$\Delta H_T^0$ (ккал/моль)	$\Delta S_T^0$ (э. е.)
$2(\text{WOCl}_4) = (\text{WCl}_6) + (\text{WO}_2\text{Cl}_2)$	520—720	$11,0 \pm 1$	$6,0 \pm 1$
$2[\text{WO}_2\text{Cl}_2] = [\text{WO}_3] + (\text{WOCl}_4)$	470—670	$29,1 \pm 2$	$42,6 \pm 2$
$[\text{WO}_2\text{Cl}_2] = (\text{WO}_2\text{Cl}_2)$	470—670	$21,1 \pm 2$	$29,3 \pm 2$
$[\text{WOCl}_4] = (\text{WOCl}_4)$	340—483	$19,3 \pm 0,6$	$38,6 \pm 1$
$\{\text{WOCl}_4\} = (\text{WOCl}_4)$	483—500	$16,5 \pm 0,5$	$32,8 \pm 1$
Калориметрические данные			
$[\text{WOCl}_4] = [\text{W}] + \frac{1}{2}(\text{O}_2) + 2(\text{Cl}_2)$	298	$177,5 \pm 2$	—
$[\text{WO}_2\text{Cl}_2] = [\text{W}] + (\text{O}_2) + (\text{Cl}_2)$	298	$199,7 \pm 2$	—

Используя известные данные для  $\Delta H^0$  и  $\Delta S^0$  образования  $\text{WO}_3$  и  $\text{WCl}_6$  (табл. 7) вычислены термодинамические характеристики образования оксихлоридов вольфрама из простых



тел, приведенные в таблице 13. Оцененные значения  $\Delta H^0$  и  $\Delta S^0$  некоторых гипотетических форм оксихлоридов помещены в той же таблице.

Таблица 13

Соединения	Состояние	Образование из простых тел		Соединения	Состояние	Образование из простых тел	
		$-\Delta H_{560^\circ\text{K}}^0$ (ккал/моль)	$-\Delta S_{560^\circ\text{K}}^0$ (э. е.)			$-\Delta H_{560^\circ\text{K}}^0$ (ккал/моль)	$-\Delta S_{560^\circ\text{K}}^0$ (э. е.)
WO	тв. пар	(-73) -105	(20) (-20)	WO <sub>2</sub>	тв. пар	135 -22	40 (10)
WOC1	тв. пар	(114) (30)	(45) (5)	WO <sub>2</sub> Cl	тв. пар	(170) (120)	(65) (35)
WOC1 <sub>2</sub>	тв. пар	(144) (95)	(70) (30)	WO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	тв. пар	197 176	90 61
WOC1 <sub>3</sub>	тв. пар	(166) (135)	(93) (55)				
WOC1 <sub>4</sub>	тв. ж. пар	182 179 162	117 111 79				

Полученные экспериментальные и оцененные результаты позволили рассмотреть вопрос о конкуренции прочности присоединения атомов хлора и кислорода в различных формах оксихлоридов и зависимости свойств соединения от положения металла в подгруппе Системы.

Сделан вывод о том, что уменьшению прочности низшего окисла Mo в ряду Cr—W сопутствует увеличение прочности присоединения атома хлора. Одновременно наблюдается увеличение прочности присоединения атомов хлора в ряду форм: MO<sub>2</sub>Cl<sub>x</sub>—MOC1<sub>x</sub>—MCl<sub>x</sub>, что объясняется уменьшением роли эндо-эффекта координации.

Рассмотрен также вопрос о термодинамических особенностях процессов хлорирования различных соединений хрома, молибдена и вольфрама различными хлор-агентами в присутствии и отсутствии так называемого восстановителя используя для этой цели как литературные так и приведенные в табл. 1—13 данные.

#### IV. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ХЛОРИДОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Проведено термодинамическое исследование три- и дихлоридов редкоземельных элементов (Р. З. Э.).

Плеяды хлоридов Р. З. Э. отличаются от рассмотренных выше. Они не содержат большого числа форм, но интересны для исследования с точки зрения постепенности изменения свойств при переходе от лантана к лютецию. Самостоятельный интерес представляет вопрос о хлоридах Р. З. Э. низкой валентности, как часть проблемы субсоединений. Образование субхлоридов Р. З. Э. в ряде случаев объясняют атомарным растворением металлов в их солях, хотя в последнее время появилась тенденция во всех случаях относить это явление к образованию растворенных субхлоридов, которые при кристаллизации разрушаются (М. В. Смирнов и др.). Существует также мнение, что атомы металла, распределяясь в расплаве, ионизируются.

Судя по литературе старые представления об „аномальности“ двухвалентного состояния Р. З. Э. все больше эволюционируют в сторону признания прав этого состояния в определенных условиях для всех Р. З. Э.

В связи со сказанным большой интерес представляли данные по летучести и устойчивости в паре хлоридов Р. З. Э. в плеядах  $\text{Ln}-\text{LnCl}_2-\text{LnCl}_3$ .

Переходя к экспериментальным данным следует отметить, что даже наиболее изученные трихлориды недостаточно полно охарактеризованы термодинамически. Известны два ряда значений энтальпий образования трихлоридов (Боммер, Хоуманн и Спеддинг) не совпадающие между собой. Поэтому первоначально были измерены калориметрически теплоты растворения  $\text{NdCl}_3$  и металлического неодима в соляной кислоте. Отсюда было вычислено значение стандартной энтальпии образования  $\text{NdCl}_3$  из простых тел равное  $-246,5 \pm 1,5$  ккал/моль, что хорошо совпадает с предложенной Спеддингом величиной  $-245,6$  ккал/моль. В связи с этим в дальнейших расчетах преимущество отдавалось табличным данным Спеддинга.

С помощью тензиметрического метода „точек кипения“ были получены отсутствующие в литературе данные по испарению трихлоридов и вычислены термодинамические характеристики приведенные в таблице 14.

Таблица 14

Соединения	При температуре плавления		При температуре кипения		t°С кипения
	$\Delta H_{\text{исп.}}^*$ (ккал/моль)	$\Delta S_{\text{исп.}}^{\circ}$ (э. е.)	$\Delta H_{\text{исп.}}^*$ (ккал/моль)	$\Delta S_{\text{исп.}}^*$ (э. е.)	
LaCl <sub>3</sub> *	65,5	35,8	48,1	24,0	1729
CeCl <sub>3</sub> *	64,0	35,6	48,0	24,7	1674
PrCl <sub>3</sub> *	63,1	35,5	47,6	24,8	1645
NdCl <sub>3</sub> *	61,4	35,3	46,2	24,1	1648
PmCl <sub>3</sub>	61	35	46,3	24,4	1628
SmCl <sub>3</sub>	60	35	45,9	24,4	1610
EuCl <sub>3</sub>	59,5	35	45,5	24,4	1594
GdCl <sub>3</sub>	59	34,5	45,2	24,4	1576
TbCl <sub>3</sub>	58,5	34,5	44,9	24,6	1554
DyCl <sub>3</sub>	58	34,5	44,5	24,6	1536
HoCl <sub>3</sub>	57,5	34	44,2	24,7	1514
ErCl <sub>3</sub> *	57,0	34,1	43,9	24,6	1508
TmCl <sub>3</sub>	56,5	34	43,7	24,8	1486
YbCl <sub>3</sub>	56	33,5	43,5	24,9	1471
LuCl <sub>3</sub>	55,5	33,5	43,4	25,1	1456
YCl <sub>3</sub> *	60,8	36,2	58,0	27,1	1501

\* Экспериментальные данные.

Используя эти данные, а также некоторые экспериментальные и оцененные характеристики плавления трихлоридов Р. З. Э. были вычислены значения  $\Delta H^{\circ}$  и  $\Delta S^{\circ}$  сублимации их при температуре плавления. Эти величины приведены в таблице 15.

Переходя к дихлоридам Р. З. Э. следует отметить, что помимо давно синтезированных и частично охарактеризованных SmCl<sub>2</sub>, EuCl<sub>2</sub> и YbCl<sub>2</sub> в последние годы появились сведения о NdCl<sub>2</sub> и PrCl<sub>2,3</sub> (Друдинг и Корбетт), а также о LaCl<sub>2</sub> и CeCl<sub>2</sub>, существующих в расплаве (М. В. Смирнов, П. М. Усов, Ю. С. Соколовский).

Нами в этой области была проведена работа по термографическому изучению систем LnCl<sub>3</sub>—Ln (Ln—Pr, Nd, Sm, Yb,

Таблица 15

Соединения	t° плавления	Сублимация при t° плавления	
		$\Delta H^\circ$ (ккал/моль)	$\Delta S^\circ$ (э. е.)
LaCl <sub>3</sub>	851	77,0	46,0
CeCl <sub>3</sub>	816	74,9	45,5
PrCl <sub>3</sub>	785	73,9	45,7
NdCl <sub>3</sub>	766	72,0	45,5
PmCl <sub>3</sub>	(720)	71	45
SmCl <sub>3</sub>	677	69	45
EuCl <sub>3</sub>	628	68	44
GdCl <sub>3</sub>	602	67	43
TbCl <sub>3</sub>	582	66	43
DyCl <sub>3</sub>	647	65	42
HoCl <sub>3</sub>	720	64,5	41
ErCl <sub>3</sub>	773	64,9	42,5
TuCl <sub>3</sub>	830	65	42
YbCl <sub>3</sub>	866	65,5	42
LuCl <sub>3</sub>	925	67	43
ScCl <sub>2</sub>	953	—	—
YCl <sub>3</sub>	721	70	45

Sc, Y), по определению давления насыщенного пара в системах LnCl<sub>3</sub>—Ln (Ln—La, Pr, Nd, Er, Y, Sc) по определению давления диссоциации расплавленных SmCl<sub>3</sub>, EuCl<sub>3</sub>, YbCl<sub>3</sub>, по измерению давления насыщенного пара дихлоридов SmCl<sub>2</sub>, EuCl<sub>2</sub>, YbCl<sub>2</sub> и по определению теплоты образования NdCl<sub>2</sub> калориметрическим методом.

Некоторые результаты термографического исследования системы LnCl<sub>3</sub>—Ln приведены в таблице 16.

Таблица 16

Система	t° <sub>пл.</sub> трихлорида (°C)	t° <sub>пл.</sub> LnCl <sub>2</sub> (°C)	Промежуточные соединения (инконгр. пл.)
PrCl <sub>3</sub> —Pr	785	—	PrCl <sub>3</sub> ·PrCl <sub>2</sub>
NdCl <sub>3</sub> —Nd	766	835 разл.	{ NdCl <sub>3</sub> ·2NdCl <sub>2</sub>
SmCl <sub>3</sub> —Sm	677	859	{ NdCl <sub>3</sub> ·3NdCl <sub>2</sub>
YbCl <sub>3</sub> —YbCl <sub>2</sub>	866	708	{ SmCl <sub>3</sub> ·4SmCl <sub>2</sub>
YCl <sub>3</sub> —Y	721	—	{ YbCl <sub>3</sub> ·4YbCl <sub>2</sub>
ScCl <sub>3</sub> —Sc	953	805 разл.	2ScCl <sub>3</sub> ·ScCl <sub>2</sub>

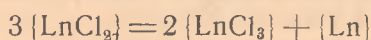
Приближенный расчет линий ликвидуса в системах  $\text{LnCl}_3\text{—Ln}$  ( $\text{Ln—Pr, Nd, Sm}$ ) позволяет предположить наличие в расплаве наряду с ионами  $\text{Ln}^{+2}$  также и димерных —  $\text{Ln}_2^{+4}$ , устойчивость которых должна возрастать в ряду  $\text{Lu—La}$ .

Анализ изотерм давления насыщенного пара в системах  $\text{LnCl}_3\text{—Ln}$  позволил установить три типа систем.

В системах  $\text{NdCl}_3\text{—Nd}$  и  $\text{ErCl}_3\text{—Er}$  изотермы давления пара имеют тенденцию к пересечению с осью состава в точке  $\text{LnCl}_2$ , что согласуется с предположением о существовании в расплаве двухзарядных ионов неодима и эрбия. В системах  $\text{YCl}_3\text{—Y}$  и  $\text{LaCl}_3\text{—La}$  аналогичная тенденция к пересечению наблюдается в точке чистого металла, что позволяет предположить атомарный механизм растворения металла ( $\text{Ln}^0 \rightarrow \text{Ln}^{+3} + 3\text{e}$ ). Следует отметить, что этот вывод противоречит более поздним данным из работ М. В. Смирнова и др., которые электрохимически не только показали факт существования в расплаве дихлоридов лантана и церия, но и вычислили их термодинамические характеристики.

В системах  $\text{ScCl}_3\text{—Sc}$  и  $\text{PrCl}_3\text{—Pr}$  изотермы давления занимают положения промежуточные по сравнению с указанными выше.

Исходя из экспериментально определенной растворимости Р. З. металлов в  $\text{LnCl}_3$  приближенно вычислены значения свободной энергии  $\Delta F^0$  равновесия в расплаве:



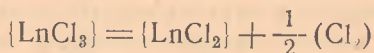
при нескольких температурах. На основании этих данных, а также оцененных значений теплоемкости, вычислены значения  $\Delta H_{298}^0$  образования некоторых дихлоридов, приведенных в таблице 17.

Таблица 17

Дихлорид	$-\Delta H_{298}^0$ обр. из прост. тел (ккал/моль)	Дихлорид	$-\Delta H_{298}^0$ обр. из прост. тел (ккал/моль)
$\text{PrCl}_2$	163	$\text{ErCl}_2$	150
$\text{NdCl}_2$	163	$\text{YbCl}_2$	186
$\text{SmCl}_2$	203	$\text{ScCl}_2$	145
$\text{EuCl}_2$	217		

Для проверки была измерена энтальпия растворения в соляной кислоте  $\text{NdCl}_2$  и металлического неодима, откуда  $\Delta H_{298}^0$  образования  $\text{NdCl}_2$  из простых тел равна  $-163,2 \pm 1,9$  ккал/моль, что хорошо совпадает с приведенной в таблице 17 величиной.

Изучены равновесия диссоциации расплавленных  $\text{SmCl}_3$ ,  $\text{EuCl}_3$  и  $\text{YbCl}_3$  по схеме:



Полученные результаты приведены в таблице 18.

Таблица 18

Хлорид	$\Delta H_f^0$ (ккал/моль)	$\Delta S_f^0$ (э. е.)	Температурн. интервал ( $^{\circ}\text{C}$ )
$\text{SmCl}_3$	26,4	8,5	715—976
$\text{EuCl}_3$	27,3	9,6	703—968
$\text{YbCl}_3$	11,6	8,5	602—950
$\text{YbCl}_3$	24,0	9,7	876—961

Вычисленные по этим стандартные энтальпии образования дихлоридов приведена в таблице 17.

Результаты измерения давления насыщенного пара дихлоридов  $\text{SmCl}_2$ ,  $\text{EuCl}_2$ ,  $\text{YbCl}_2$ , а также металлического самария приведены в таблице 19.

Таблица 19

Вещество	$t^{\circ}$ кип. ( $^{\circ}\text{C}$ )	Испарение	
		$\Delta H_f^0$ (ккал/моль)	$\Delta S_f^0$ (э. е.)
$\text{SmCl}_2$	1950	56,6	25,5
$\text{EuCl}_2$	2100	60,5	25,5
$\text{YbCl}_2$	2050	59,3	25,5
Sm	1624	33,6	17,7

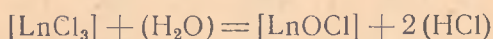
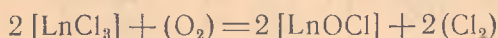
Полученные результаты позволили оценить недостающие данные по дихлоридам Р. З. Э. и высказать предположение относительно возможности устойчивого существования дихлоридов  $\text{PmCl}_2$  и  $\text{TmCl}_2$ , а среди менее устойчивых — появления при высоких температурах в расплаве  $\text{DyCl}_2$  и  $\text{HoCl}_2$ .

## V. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОКСИХЛОРИДОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Произведено термографическое и тензиметрическое исследование оксихлоридов Р. З. Э. общей формулы  $\text{LnOCl}$ , поскольку известные из литературы данные малочисленны и противоречивы.

Термографическое изучение диаграмм плавкости в системах  $\text{LnCl}_3-\text{Ln}_2\text{O}_3$  (La-La, Nd) позволило заключить, что оксихлориды указанного состава в этих системах образуются. Они характеризуются инконгруэнтным плавлением ( $\text{LaOCl}$  при  $934^\circ$  и  $\text{NdOCl}$  — при  $791^\circ$ ) и отсутствием областей растворимости в твердом состоянии.

Произведено также тензиметрическое исследование равновесий:



Результаты исследования приведены в таблице 20.

Таблица 20

Соединения	$-\Delta H_{298}$ (ккал/моль)	$-\Delta S_{298}$ (э. е.)
	Образование из простых тел	
LaOCl	$242 \pm 1$	$23,6 \pm 1,5$
CeOCl	$241 \pm 1$	$21,5 (*)$
PrOCl	$243 \pm 1$	$19,7 \pm 1,5$
NdOCl	$238 \pm 1$	$19,1 \pm 1,5$

\* Оценка.

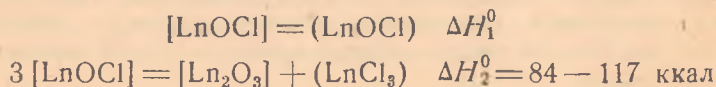
Используя наши и литературные данные, а также произведя оценочные расчеты получены значения энтальпий образования оксихлоридов всех Р. З. Э. приведенные в таблице 21. Там же помещены термодинамические характеристики образования соответствующих хлоридов и окислов, а также процессов диспропорционирования оксихлоридов в твердых фазах.

Таблица 21

Соединения элементов	$-\Delta H_{298}^{\circ}$ (ккал/моль)			
	Образование из простых тел			$3 [\text{LnOCl}] =$ $= [\text{LnCl}_3] +$ $+ [\text{Ln}_2\text{O}_3]$
	$\text{LnCl}_3$	$\text{LnOCl}$	$\text{LnO}_{1,5}$	
La	256	242	215	-33
Ce	253	241	217	-36
Pr	252	241	218	-40
Nd	246	238	216	-36
Pm	(246)	(237)	(217)	-34
Sm	(243)	235	217	-30
Eu	241	(234)	(216)	-31
Gd	240	235	217	-30
Tb	236	(234)	218	-28
Dy	(233)	(233)	223	-22
Ho	(231)	232	225	-12
Er	229	(231)	227	-9
Tm	(226)	(230)	226	-10
Gb	(224)	(229)	217	-29
Lu	(221)	(227)	224	-12

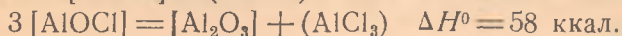
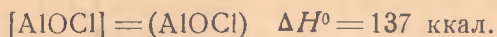
Из таблицы 21 видно, что термодинамические характеристики оксихлоридов и хлоридов близки между собой, а оксихлоридов и оксидов — далеки, что является распространенным свойством оксихлоридов. Это обстоятельство ответственно за то, что процессы диспропорционирования оксихлоридов Р. З. Э. в твердых фазах эндотермичны (см. последний столбец табл. 21). Однако значения термодинамических характеристик диспропорционирования являются разностными величинами, так что небольшие колебания в теплотах образования партнеров реакции существенно сказываются на них. Возможно, что своеобразный ход этих значений в семействе Р. З. Э. отчасти является результатом таких колебаний.

В практическом отношении важным вопросом является возможность дистилляции хлоридов Р. З. Э. с максимальной очисткой от кислорода и кислородных форм, что существенно для металлургического восстановления хлоридов в паровой фазе. Можно ожидать, что из двух процессов

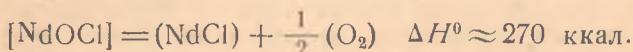
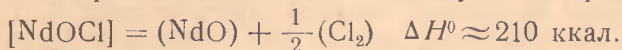




второй будет характеризоваться значительно меньшим значением  $\Delta H^0$ , как это имеет место, например, в случае:



Переход в пар формы ( $\text{LnO}$ ) или отщепление кислорода также маловероятно, как видно из следующих примеров:



Таким образом при высоких температурах дистилляции хлоридов Р. З. Э. можно ожидать практически полной очистки их от кислорода и кислородных форм, что создает благоприятные условия для металлотермического восстановления парообразных хлоридов Р. З. Э. с целью получения металлов чистых по кислороду.

В связи с этим в диссертации рассматривается вопрос о термодинамических особенностях процессов восстановления парообразных хлоридов Р. З. Э. щелочными и некоторыми другими металлами в парообразном состоянии. Показано, что увеличение энергии атомизации металла-восстановителя способствует экзотермичности процесса восстановления. Именно поэтому в подгруппе щелочных металлов лучшим восстановителем является парообразный литий, а во второй группе из трех рассмотренных металлов — Zn, Mg, Ca — лучшим является парообразный кальций. Наименее выгодным восстановителем является водород, остающийся в условиях проведения реакции молекулярным. Напротив, атомарный водород, как восстановитель, аналогичен парообразным щелочным металлам.

Восстановление парообразных дихлоридов Р. З. Э. затруднено по сравнению с трихлоридами, что дополнительно ограничивает выбор восстановителей.

## VI. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПАРООБРАЗНЫХ ДВОЙНЫХ (ИЛИ КОМПЛЕКСНЫХ) ХЛОРИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ И ЭЛЕМЕНТОВ II, III и IV ГРУПП СИСТЕМЫ

Проведено термодинамическое исследование в двойных системах образованных хлоридами щелочных металлов и хлоридами других элементов Периодической системы.

По экспериментальным данным (давление и брутто-состав пара) в системах  $\text{NaCl—CsCl}$  и  $\text{KCl—CsCl}$  вычислен состав пара с учетом наличия смешанных форм  $\text{CsNaCl}_2$  и  $\text{CsKCl}_2$ , присутствие которых в паре подтверждено масс-спектрометрически.

По данным о составе пара вычислены термодинамические характеристики равновесий диссоциации двойных парообразных форм на простые, приведенные в таблице 22. Помимо этого по литературным данным для системы  $\text{KCl—RbCl}$  вычислены молекулярный состав пара и термодинамические характеристики равновесия диссоциации  $\text{RbKCl}_2$  (табл. 22). Сопоставляя полученные результаты между собой и с аналогичными из литературы сделан вывод о том, что при переходе от систем хлоридов щелочных металлов стоящих в подгруппе непосредственно один за другим (напр.  $\text{KCl—RbCl}$ ) к удаленным друг от друга (напр.  $\text{NaCl—CsCl}$ ) прочность молекул двойных соединений возрастает. Последнее проявляется наиболее отчетливо, если прочность двойного соединения сравнивать со средней прочностью димеров простых форм. Этот факт рассматривается как указание на появление в свойствах смешанных димеров свойств, присущих двойным (комплексным) парообразным хлоридам.

Изучены давление и брутто-состав пара в системах  $\text{KCl—CaCl}_2$  и  $\text{KCl—SrCl}_2$  по экспериментальным данным вычислен молекулярный состав пара с учетом двойных (комплексных) форм  $\text{KCaCl}_3$  и  $\text{KSrCl}_3$ , подтвержденных масс-спектрометрически. По полученным данным вычислены термодинамические характеристики равновесий диссоциации парообразных сложных форм на простые (см. табл. 22).

Полученные таким образом термодинамические характеристики свидетельствуют о том, что двойные соединения в паре упрочняются в последовательности  $\text{KBeCl}_3—\text{KMgCl}_3—\text{KCaCl}_3—\text{KSrCl}_3$ , а также  $\text{KBeCl}_3—\text{NaBeCl}_3$ . Эта последовательность совпадает с направлением увеличения прочности простых димерных молекул:  $\text{Be}_2\text{Cl}_4 \rightarrow \text{Mg}_2\text{Cl}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{Cl}_2$ , что позволяет предположить корреляцию между процессами димеризации и комплексообразования в паре.

Изучены давление и брутто-состав пара в системах  $\text{KCl—LnCl}_3$  ( $\text{Ln—La, Ce, Pr, Nd, Er}$ ),  $\text{NaCl—LnCl}_3$  ( $\text{Ln—La, Er}$ ), по экспериментальным данным вычислен молекулярный состав пара с учетом комплексных форм  $\text{Na LnCl}_4$  и  $\text{KLnCl}_4$ , подтвержденных масс-спектрометрически. На основании результатов расчета вычислены значения термодинамических

Таблица 22

№ п/п.	Равновесия	$\Delta H_T^\circ$ (ккал/моль)	$\Delta S_T^\circ$ (э. е.)	Температ. интервал (°K)
1	$(\text{CsNaCl}_2) = (\text{CsCl}) + (\text{NaCl})$	50	29	860—960
2	$(\text{CsKCl}_2) = (\text{CsCl}) + (\text{KCl})$	46	28	860—960
3	$(\text{RbKCl}_2) = (\text{RbCl}) + (\text{KCl})$	$43 \pm 3$	$28 \pm 2$	700—900
4	$(\text{NaBeCl}_3) = (\text{NaCl}) + (\text{BeCl}_2)$	$54 \pm 5$	$28 \pm 2$	570—870
5	$(\text{KBeCl}_3) = (\text{KCl}) + (\text{BeCl}_2)$	$48 \pm 5$	$24 \pm 2$	570—870
6	$(\text{KMgCl}_3) = (\text{KCl}) + (\text{MgCl}_2)$	31	31	1348
7	$(\text{KCaCl}_3) = (\text{KCl}) + (\text{CaCl}_2)$	$63 \pm 3$	$30 \pm 2$	1320—1420
8	$(\text{KSrCl}_3) = (\text{KCl}) + (\text{SrCl}_2)$	$67 \pm 17$	$32 \pm 13$	1320—1420
9	$(\text{KFeCl}_3) = (\text{KCl}) + (\text{FeCl}_2)$	35	—	—
10	$(\text{CsFeCl}_3) = (\text{CsCl}) + (\text{FeCl}_2)$	25	—	—
11	$(\text{NaAlCl}_4) = (\text{NaCl}) + (\text{AlCl}_3)$	$50 \pm 2$	$29 \pm 2$	873—1173
12	$(\text{NaFeCl}_4) = (\text{NaCl}) + (\text{FeCl}_3)$	$53 \pm 3$	$29 \pm 2$	873—1173
13	$(\text{NaLaCl}_4) = (\text{NaCl}) + (\text{LaCl}_3)$	$70 \pm 3$	$33 \pm 2$	1370—1670
14	$(\text{NaErCl}_4) = (\text{NaCl}) + (\text{ErCl}_3)$	$63 \pm 8$	$34 \pm 5$	1250—1500
15	$(\text{KLaCl}_4) = (\text{KCl}) + (\text{LaCl}_3)$	$61 \pm 12$	$33 \pm 9$	1250—1520
16	$(\text{KCeCl}_4) = (\text{KCl}) + (\text{CeCl}_3)$	$61 \pm 4$	$33 \pm 3$	1270—1520
17	$(\text{KPrCl}_3) = (\text{KCl}) + (\text{PrCl}_2)$	$59 \pm 4$	$33 \pm 3$	1270—1520
18	$(\text{KNdCl}_3) = (\text{KCl}) + (\text{NdCl}_2)$	$59 \pm 4$	$33 \pm 3$	1270—1520
19	$(\text{KErCl}_4) = (\text{KCl}) + (\text{ErCl}_3)$	$60 \pm 3$	$33 \pm 2$	1220—1570
20	$(\text{KThCl}_5) = (\text{KCl}) + (\text{ThCl}_4)$	$43 \pm 3$	$28 \pm 3$	920—1420

Таблица 23

Соединения в системе $\text{KCl} - \text{LnCl}_3$							
La	Ce	Pr	Nd	Sm	Fe	Yb	Y
$\text{KLa}_3\text{Cl}_{10}$ инконгр. $620^\circ$	$\text{KCe}_3\text{Cl}_{10}$ инконгр. $548^\circ$	—	—	$\text{KSm}_2\text{Cl}_7$ инконгр. $530^\circ$	$\text{KEr}_4\text{Cl}_{13}$ инконгр. $545^\circ$	—	$\text{KYCl}_{10}$
$\text{K}_2\text{LaCl}_5$ конгр. $645^\circ$	$\text{K}_2\text{Ce}_2\text{Cl}_9$ конгр. $640^\circ$	$\text{K}_3\text{Pr}_2\text{Cl}_9$ конгр. $615^\circ$	$\text{K}_3\text{Nd}_2\text{Cl}_9$ конгр. $640^\circ$	$\text{K}_2\text{SmCl}_5$ инконгр. $574^\circ$	—	—	—
—	$\text{K}_3\text{CeCl}_6$ конгр. $675^\circ$	$\text{K}_3\text{PrCl}_6$ конгр. $675^\circ$	$\text{K}_3\text{NdCl}_6$ конгр. $690^\circ$	$\text{K}_3\text{SmCl}_6$ конгр. $750^\circ$	$\text{K}_3\text{ErCl}_6$ конгр. $808^\circ$	$\text{K}_3\text{YbCl}_6$ конгр. $830^\circ$	$\text{KYCl}_6$ конгр. $830^\circ$

характеристик диссоциации паробразных двойных форм на простые (см. табл. 25). Установлено, что имеет место большая прочность двойных хлоридов в семействе Р. З. Э ( $\Delta H^\circ$  диссоциации  $\text{KLnCl}_4$  около 60—61 ккал) которая остается в семействе практически постоянной. Как и в случае бериллия наблюдается упрочнение в ряду  $\text{KLnCl}_4$ — $\text{NaLnCl}_4$ .

Произведены термографическое и калориметрическое исследования в указанных выше системах. Согласно термографическим данным в системах  $\text{KCl}$ — $\text{LnCl}_3$  образуются многочисленные соединения.

Характеристики их приведены в таблице 23.

Энтальпии образования этих соединений определены калориметрически (см. табл. 24), а значения энтропии образова-

Таблица 24

Соединения	Образован. из простых солей — $\Delta H_{298}^\circ$ (ккал/моль)	Соединения	Образован. из простых солей — $\Delta H_{298}^\circ$ (ккал/моль)
$\text{K}_2\text{LaCl}_5$ $\text{KLa}_3\text{Cl}_{10}$	$5,8 \pm 0,3$ $6,7 \pm 0,6$	$\text{K}_3\text{NdCl}_6$ $\text{K}_3\text{Nd}_2\text{Cl}_9$	$7,7 \pm 0,4$ $15,4 \pm 0,7$
$\text{KCeCl}_6$ $\text{K}_3\text{Ce}_2\text{Cl}_9$ $\text{KCe}_3\text{Cl}_{10}$	$6,3 \pm 0,2$ $12,6 \pm 0,5$ $8,1 \pm 0,8$	$\text{K}_3\text{SmCl}_6$ $\text{K}_2\text{SmCl}_5$ $\text{K}_4\text{SmCl}_7$	$6,4 \pm 1,1$ $10,9 \pm 0,6$ —
$\text{K}_3\text{PrCl}_6$ $\text{K}_3\text{Pr}_2\text{Cl}_9$	$7,4 \pm 0,5$ $14,1 \pm 0,4$	$\text{KEr}_4\text{Cl}_{13}$ $\text{K}_3\text{ErCl}_6$	— —

Таблица 25

Формы соединений	Образования из прост. солей — $\Delta S^\circ$ (э. е.)			
	La	Ce	Pr	Nd
$\text{K}_3\text{Ln}_2\text{Cl}_9$	—	$16,4 \pm 2$	$17,5 \pm 2$	$20,2 \pm 2$
$\text{K}_2\text{LnCl}_5$	$4,2 \pm 2$	—	—	—
$\text{K}_3\text{LnCl}_6$	—	$1,1 \pm 3$	$-1,6 \pm 3$	$-1,2 \pm 3$

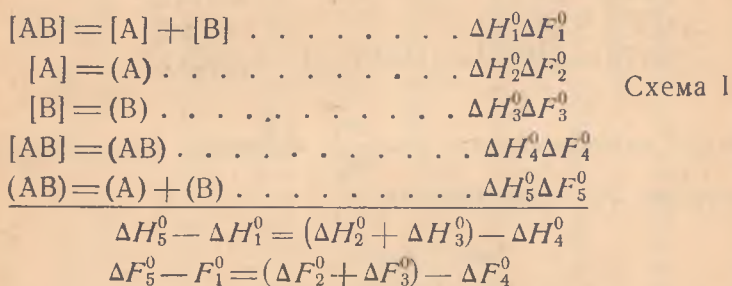
ния вычислены из совокупности калориметрических и тензиметрических данных (см. табл. 25) по данным парового гидролиза.

## VII. НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ПЕРЕХОДА ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ПАРООБРАЗНОЕ СОСТОЯНИЕ

### А. Условия стабилизации и дестабилизации соединений при переходе в пар

При переходе соединений и продуктов их распада из конденсированного состояния в пар во многих случаях наблюдается стабилизация их, т. е. повышение устойчивости в отношении диссоциации или диспропорционирования.

Эта стабилизация определяется разностью первого и последнего уравнений в схеме I:



и проявляется как результат конкуренции летучести исходной формы и продуктов распада, т. е. определяется ходом значений энергии и энтропии сублимации (испарения) в плеядах родственных соединений. Наиболее отчетливо стабилизация проявляется в тех случаях, когда исходная форма по характеристикам летучести ближе стоит к наиболее легколетучему из продуктов распада ( $\Delta H_2^0 > \Delta H_3^0$  и  $\Delta H_3^0 \approx \Delta H_4^0$ ).

Одновременный переход всех партнеров реакции диссоциации в пар определяется, как известно, близостью значений термодинамических характеристик сублимации (испарения). Нарушение этого условия ведет к очередности перехода в пар соединений системы, что создает преимущества для диссоциации исходного продукта в конденсированном состоянии и способствует дестабилизации его в паре (напр. диссоциация  $K_2TiCl_6$ ).

Анализ фактического материала позволяет заключить, что среди хлоридов наиболее прочные двойные формы в паре образуются на базе хлоридов щелочных металлов с хлори-

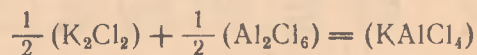
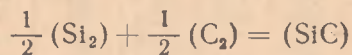
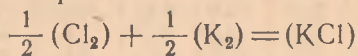
## Б. КОРРЕЛЯЦИЯ МЕЖДУ ПРОЧНОСТЬЮ ПАРООБРАЗНЫХ СОЕДИНЕНИЙ И ДИМЕРИЗОВАННЫХ\* ПРОДУКТОВ ИХ РАСПАДА

Из анализа полученных результатов и литературных данных, следует, что между прочностью бинарных соединений и димеризованных атомов образующих элементов имеет место определения корреляция, которая полнее всего проявляется в случае самых простых форм типа АВ, а также в тех случаях, когда атомы А и В близки по своей природе.

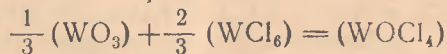
В качестве меры такой корреляции может быть использована величина энтальпии,  $\Delta H^0$ , процесса:

$$(AB) = \frac{1}{2} (A_2) + \frac{1}{2} (B_2).$$

В случае, когда А и В близки по природе, значение  $\Delta H^0$  приближается к нулю, когда они различны —  $\Delta H^0$  существенно отличается от нуля. Такие процессы можно свести (хотя бы формально) к реакциям замещения димерных соединений, например:



Как исключение условие димеризации простых форм излишне для оксигалогенидов, т. к. образование их из бинарных соединений уже является процессом замещения:



Исходя из сказанного двойные хлориды рассматриваются нами как продукты взаимного обмена димерных молекул простых форм. В работе отмечается, что некоторые свойства двойных соединений подчиняются законам изменения свойств димерных продуктов распада, как видно, например, из таблицы 27.

\* Общим случаем является полимеризация, но энергия процесса:  $\frac{1}{x} (A)_x = (A)$  быстро убывает с ростом индекса (x), а энтропия возрастает, поэтому на практике чаще всего встречается димеризация.

Таблица 27

Процессы	М	$\Delta H^\circ$ (ккал/моль)
$(M_2Cl_4) = 2 (MCl_2)$	Be Mg	23 39,2
$(KMcCl_3) = (KCl) + (MCl_2)$	Be Mg	48 58
$(M_2Cl_2) = 2 (MCl)$	Na K	48,5 44,5
$(MLaCl_4) = (MCl) + (LaCl_3)$	Na K	69,8 61,4

Таблица 31

Соединения	Сублимация		$\Delta H^\circ$ (ккал/моль) процесса: $(M_2Cl_{2x}) = 2 (MCl_x)$		Степень ассоциации % при темпер. кипения
	$\Delta H^\circ_{\text{Тпл.}}$ (ккал/моль)	$\Delta S^\circ_{\text{Тпл.}}$ (э. е.)	Экспер.	Оценка	
BeCl <sub>2</sub>	31,3	39,4	23 (37)	24	70
MgCl <sub>2</sub>	49,6	34,9	39	40	5,7
CaCl <sub>2</sub>	76	40,5	—	45	1,4
SrCl <sub>2</sub>	72	34	—	50	2,8
BaCl <sub>2</sub>	68	31,5	—	42	0,6
ZnCl <sub>2</sub>	37,1	40,7	40 (6,4)	14	
CdCl <sub>2</sub>	41,3	36,5	2,8	18	
HgCl <sub>2</sub>	18,6	33,4	1,9	—4	
AlCl <sub>3</sub>	25,5	48,1	28	24	100
ScCl <sub>3</sub>	—	—	—	30	
YCl <sub>3</sub>	70	45	—	32*	0,03
LaCl <sub>3</sub>	77	46	—	34	0,3
GaCl <sub>3</sub>	(19,5)	(35)	21	20	
InCl <sub>3</sub>	(27)	(40)	—	22	

\* В последнее время в результате масс-спектрометрического исследования, проведенного Ф. Г. Гаврюченковым, было установлено наличие димерных молекул в паре YCl<sub>3</sub>, NdCl<sub>3</sub> и ErCl<sub>3</sub>.

Наличие корреляции между димеризацией и комплексообразованием в паре позволяет предположить, что комплексообразование в паре служит указанием на димеризацию простых форм, а это особенно интересно в тех случаях, когда

димеризация простой формы прямым экспериментальным путем не обнаруживается.

Используя уравнения термохимического баланса и задавая термохимической характеристикой равновесия диссоциации двойного соединения на простые димеры, вычислены значения энергии димеризации некоторых хлоридов, экспериментальное определение которых затруднено (см. табл. 31).

Исходя из вышесказанного рассмотрен вопрос о взаимосвязи процессов сублимации (испарения) димеризации и комплексообразования в паре и влияние их на процессы диссоциации и диспропорционирования двойных форм по ступеням окисления, а также о влиянии процессов сублимации (испарения) и димеризации на процессы диссоциации и диспропорционирования по ступеням окисления бинарных (простых) хлоридов. Показано, что стабилизация парообразного соединения в отношении процессов диссоциации определяется уменьшением значений энергии сублимации в ряду  $M \dots MCl_x \dots Cl_2$ . Стабилизация же в отношении процессов диспропорционирования в паре определяется только знаком прогиба кривой, проведенной по значениям  $\Delta H^0$  сублимации хлоридов. Положительный прогиб соответствует дестабилизации соединения, отрицательный — стабилизации.

Делается также вывод о том, что если высшая форма характеризуется меньшим значением энергии димеризации, чем низшая, то димерные формы парообразных молекул оказываются более устойчивыми в отношении диссоциации по ступеням окисления, чем мономерные. Аналогичным образом влияет димеризация и на процессы диспропорционирования по ступеням окисления.

Димеризация атомов различных элементов в паре представляет интерес при рассмотрении вопроса о корреляции свойств гомо- и гетеросоединений в приложении к бинарным (простым) хлоридам. Однако отсутствие данных о димеризации многих элементов, в частности большинства элементов вставных декад и Р. З. Э. затрудняет такой подход. Поэтому в работе предпринята попытка оценить недостающие данные, исходя из наблюдаемого удовлетворительного постоянства характеристик равновесия  $[M] + (M) = (M_2)$  в подгруппах Системы элементов.

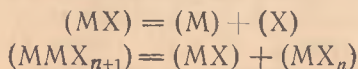
Используя этот способ произведена сравнительная характеристика устойчивости парообразных хлоридов и димерных форм образующих их элементов.



В случае равновесий  $(MCl_2) = \frac{1}{2}(M_2) + (Cl_2)$  наблюдается удовлетворительное постоянство значений  $\Delta H^0$  в дополнительных подгруппах Системы. При переходе к более высоким формам соединений это постоянство нарушается, что объясняется с позиций эндо-эффекта координации. Аналогичным образом рассматривается вопрос и о хлоридах элементов главных подгрупп.

Сделана попытка оценить отсутствующие в литературе значения энтальпии образования парообразных форм моно- и дихлоридов элементов дополнительных подгрупп, пользуясь тем же приемом, что и при оценке энергий образования двойных хлоридов.

Проследив особенности изменения величины  $\Delta \tau$  в отношении простых и двойных хлоридов, при переходе от одних элементов к другим или от одних типов парообразных соединений к другим, сделано заключение, что хотя природа соединений, участвующих в равновесиях:



различна, а сами равновесия сходны лишь по форме, однако между ними есть и общее, а именно: и в первом, и во втором случаях степень диссоциации исходных форм тесно связана с летучестью и склонностью к димеризации партнеров реакций; и в том, и в другом случаях одни и те же причины определяют условия стабилизации или дестабилизации соединений при переходе их в пар.

### ВЫВОДЫ

Химия парообразных неорганических соединений по разнообразию форм и превращений возможно лишь немногим уступает химии конденсированных сред.

Известно, что пар подобно твердым телам и жидкостям может состоять из молекул сложного состава, многие из которых не разлагаются даже при температурах порядка 1500—2000°.

Последние годы ознаменовались установлением фактов существования многочисленных полимерных и комплексных парообразных форм, например, гидратов типа кислот и оснований, комплексных галогенидов, смешанных соединений типа оксигалогенидов и т. д. Термодинамический анализ известных из литературы и наших экспериментальных данных по-

казывает, что причина такого разнообразия парообразных форм и превращений в паре заключается в определенном упорочении многих из этих соединений при переходе в пар, а также то, что природа таких соединений несколько иная, чем у аналогичных форм в конденсированном состоянии.

Именно это и определило основные цели работы, которые можно сформулировать в виде следующих положений:

а) Определение условий стабилизации или дестабилизации соединений при переходе в парообразное состояние в отношении процессов диссоциации и диспропорционирования по ступеням окисления, замещения и координации:

б) обсуждение вопроса о корреляции между термической прочностью парообразных соединений и продуктов их распада, находящихся в димерном состоянии. Этот вопрос тесно связан с проблемой полимеризации парообразных веществ.

Решению этих задач было посвящено термодинамическое исследование хлоридов и оксихлоридов хрома, молибдена, вольфрама, тантала, ряда редкоземельных элементов, а также парообразных комплексных хлоридов щелочных металлов и некоторых элементов II, III и IV групп Периодической системы, в широком интервале температур.

Исследование показало, что в системах хлорпроизводных указанных элементов паровая фаза в большинстве своем имеет сложный молекулярный состав, характеризующий множественность одновременно происходящих процессов, что составило основную трудность при их экспериментальном изучении.

Результаты проведенной работы позволяют сделать следующие выводы.

1. В соответствии с определением понятия стабилизации соединений при переходе в пар, сделан вывод о том, что условия стабилизации однозначно определяются соотношением характеристик сублимации (испарения) всех участников реакции.

Разобраны основные разновидности стабилизации за счет процессов диссоциации и диспропорционирования, с учетом различных соотношений летучести партнеров реакции.

2. Показано, что существует закономерная связь между термодинамическими характеристиками сублимации, димеризации и комплексообразования в паре.

Предложен способ приближенного расчета энтальпии образования парообразных двойных хлоридов исходя из термодинамических уравнений баланса и задаваясь величи-

ной разности  $\frac{\Delta H^0}{\Delta S^0}$  сублимации комплексного соединения и среднеарифметической величины  $\frac{\Delta H^0}{\Delta S^0}$  сублимации продуктов его распада. Этим способом вычислены значения энтальпии образования двойных хлоридов калия и элементов 6-й группы — хрома, молибдена, вольфрама, тантала и некоторых Р. З. Э. Обсуждены условия стабилизации и дестабилизации двойных соединений при наличии диссоциации и диспропорционирования их по ступеням окисления.

3. Рассмотрен вопрос о корреляции между термической прочностью комплексных соединений и димеризованных продуктов их распада. Показано, что корреляция в большей степени проявляется в том случае, если свойства димеров простых форм близки между собой. С увеличением же разницы в свойствах последних корреляция уменьшается.

Используя это с помощью уравнений термодинамического баланса вычислены значения энергии димеризации хлоридов некоторых металлов, экспериментальное определение которых затруднено.

4. Рассмотрен вопрос о влиянии процессов сублимации (испарения) и димеризации на процессы диссоциации и диспропорционирования по ступеням окисления бинарных (простых) хлоридов. Показано, что стабилизация парообразных соединений в отношении процессов диссоциации определяется уменьшением значений энергии сублимации в ряду  $M \dots MCl_x \dots Cl_2$ . Стабилизация же в отношении процессов диспропорционирования в паре определяется только знаком прогиба кривой, проведенной по значениям энтальпии сублимации хлоридов. Положительный прогиб соответствует дестабилизации соединения, отрицательный — стабилизации.

5. Рассмотрен вопрос о корреляции между прочностью парообразных хлоридов и продуктов их распада — димеризованных атомов различных элементов Системы.

В случае равновесий  $(MCl_2) = \frac{1}{2}(M_2) + (Cl_2)$  наблюдается удовлетворительная сходимость значений энтальпии этих процессов в главных и дополнительных подгруппах Системы. При переходе к более высоким формам соединений это постоянство нарушается.

Исходя из полученных соотношений сделана попытка оценить отсутствующие в литературе значения энтальпии образования парообразных форм моно- и дихлоридов эле-

ментов дополнительных подгрупп, пользуясь тем же приемом, что и при оценке энергий образования двойных хлоридов.

6. Сосредоточив внимание на термодинамике парообразных хлоридов и оксихлоридов мы понимаем, что такой подход является лишь первым шагом в решениях сформулированных выше задач.

Следующим шагом на этом пути должно явиться изучение парообразных молекул с позиций структуры и химической связи.

#### СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Г. И. Новиков, С. А. Шукарев, Уч. зап. ЛГУ, сер. хим., 12 № 163, 37 (1953).
2. Г. И. Новиков, Термодин. исслед. хлорид. вольфрама, Автореферат диссерт., изд. ЛГУ, Л—1953.
3. С. А. Шукарев, Г. И. Новиков, Ж. Неорг. хим. 1 № 3 (1956).
4. С. А. Шукарев, Г. И. Новиков, А. В. Суворов, Ж. Неорг. хим., 1 № 11 (1956).
5. С. А. Шукарев, Г. И. Новиков, Н. В. Андреева, Ж. общ. хим., 28, 580 (1958).
6. С. А. Шукарев, Г. И. Новиков, А. В. Суворов, А. К. Баев, Ж. н. орг. хим., 3 № 12, 2630, (1958).
7. Г. И. Новиков, С. А. Шукарев и др., Тезисы докладов VIII Менделеевского съезда, Сер. физ. хим., № 4, М—1958.
8. С. А. Шукарев, И. В. Василькова, Г. И. Новиков, Ж. Неорг. хим., 3 № 12, 2642 (1958).
9. С. А. Шукарев, Г. И. Новиков, Н. В. Андреева. Вестн. ЛГУ, № 4, вып. 1, 120 (1959).
10. С. А. Шукарев, Г. И. Новиков, Н. В. Андреева, Вестн. ЛГУ, № 10, вып. 2, 78 (1959).
11. С. А. Шукарев, И. В. Василькова, Г. И. Новиков, Б. К. Шарупин, Тр. 1-й Межвуз. конф. 15—18 окт. 1958, М—1959.
12. С. А. Шукарев, Г. И. Новиков, А. В. Суворов, А. К. Баев, Тр. 1-й Межвуз. конф. 15—18 окт. 1958, М—1959.
13. С. А. Шукарев, Г. И. Новиков, А. В. Суворов, А. К. Баев, Ж. неорг. хим., 4 № 9, 2062 (1959).
14. Г. И. Новиков, А. В. Суворов, Зав. лаб., № 6, 750 (1959).
15. А. В. Суворов, С. А. Шукарев, Г. И. Новиков. Изв. АН СССР, 23 № 10 (1959).
16. Г. И. Новиков, А. В. Суворов, А. К. Баев, Зав. лаб., № 9, 1097 (1959).
17. Г. И. Новиков, А. А. Макареня, А. Н. Рябов, А. В. Суворов, Изв. высш. уч. зав., хим. и хим. техн., 3 № 5, 952 (1960).
18. С. А. Шукарев, Г. И. Новиков и др. Ж. Неорг. хим., 5 № 8, 1650 (1960).
19. Г. И. Новиков, А. К. Баев, Ж. неорг. хим., 6 № 11, 2610 (1961).
20. Г. И. Новиков, О. Г. Поляченко, Ж. Неорг. хим., 6 № 8, 1951 (1961).

21. Г. И. Новиков, Н. В. Андреева, О. Г. Поляченко, Ж. неорг. хим., 6 № 9, 1990 (1961).
22. Г. И. Новиков, А. К. Баев, Вестн. ЛГУ, № 22, вып. 4, 116 (1961).
23. Г. И. Новиков, О. Г. Поляченко, Ж. Неорг. хим., 7 № 5, 1209 (1962).
24. Г. И. Новиков, А. К. Баев, Ж. Неорг. хим., 7 № 6, 1349 (1962).
25. Г. И. Новиков, А. К. Баев, Ж. Неорг. хим., 7 № 6, 1353 (1962).
26. Г. И. Новиков, А. К. Баев, Вестн. ЛГУ, № 16, вып. 3 (1962).
27. Г. И. Новиков, А. К. Баев, Ж. неорг. хим., 32 № 1, 315 (1962).
28. Г. И. Новиков, А. К. Баев, Вестн. ЛГУ, № 4, вып. 1, 154 (1962).
29. Сун-Юй-линь, Г. И. Новиков, Ж. неорг. хим., 8 № 3, 700 (1963).
30. О. Г. Поляченко, Г. И. Новиков, Ж. неорг. хим., 8 № 6, 15626 (1963).
31. О. Г. Поляченко, Г. И. Новиков, Ж. Неорг. хим., 8 № 7, 1567 (1963).
32. О. Г. Поляченко, Г. И. Новиков, Ж. Неорг. хим. 8 № 7, 1785 (1963).
33. О. Г. Поляченко, Г. И. Новиков, Вестн. ЛГУ, № 16, вып. 3, 133 (1963).
34. О. Г. Поляченко, Г. И. Новиков, Ж. Общ. хим., 33, 2797 (1963).
35. О. Г. Поляченко, Г. И. Новиков, Ж. Общ. хим., 33, 2796 (1963).
36. О. Г. Поляченко, Г. И. Новиков, Ж. Неорг. хим., 8 № 12, 2818 (1964).
37. О. Г. Поляченко, Г. И. Новиков, Ж. Неорг. хим., 8 № 12, 2819 (1964).
38. О. Г. Поляченко, Г. И. Новиков, Ж. Неорг. хим., 8 № 12, 2631 (1964).
39. О. Г. Поляченко, Г. И. Новиков, Ж. Неорг. хим., 8 № 5, 1053 (1964).
40. А. В. Суворов, Г. И. Новиков, Р. Б. Добротин, А. В. Тарасов, хим. редк. эл., Изд. ЛГУ, 26, Л—1964.
41. Г. И. Новиков, А. К. Баев, Хим. редк. эл., Изд. ЛГУ, 57, Л—1964.
42. С. А. Фрид, О. Г. Поляченко, Г. И. Новиков, Ж. Неорг. хим., 9 № 2, 472 (1964).
43. Г. И. Новиков, Ф. Г. Гаврюченко, Ж. Н. орг. хим., 9 № 2, 475 (1964).
44. А. Р. Курбанов, А. В. Суворов, С. А. Щукарев, Г. И. Новиков, Ж. Н. орг. хим., 9 № 3, 520 (1964).
45. С. А. Фрид, О. Г. Поляченко, Г. И. Новиков, Ж. Неорг. хим. 9 № 4, 1017 (1964).
46. О. Г. Поляченко, Г. И. Новиков, Ж. Неорг. Хим., 9 № 4, 773 (1964).
47. Г. И. Новиков, А. К. Баев, Ж. Неорг. Хим., 9 № 7, 1672 (1964).
48. Г. И. Новиков, О. Г. Поляченко, Успех. хим., 33 № 6, 732 (1964).
49. Г. И. Новиков, А. Л. Кузьменко, Вестн. ЛГУ, 16 вып. 3, 143 (1964).
50. Г. И. Новиков, А. Л. Кузьменко, Вестн. ЛГУ, 16 вып. 3, 165 (1964).
51. А. Л. Кузьменко, Г. И. Новиков, Вестн. ЛГУ № 22, вып. 4, 102 (1964).
52. Г. И. Новиков, А. В. Тарасов, Эффузионно-торзионный метод опред. давл. и состав пара, М—1965.
53. Г. И. Новиков, Н. В. Галицкий, Ж. Неорг. хим., 10 № 3, 576 (1965).