

УДК 546.65'131—31:536.7

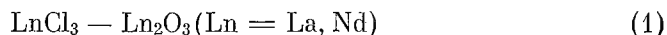
А. К. БАЕВ, Г. И. НОВИКОВ

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОКСИХЛОРИДОВ  
РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Известно, что редкоземельные элементы (р.з.э.) образуют оксихлориды состава  $\text{LnOCl}$  [1]. В последние годы было проведено изучение разложения гидратов хлоридов р.з.э., иттрия и скандия с целью выяснения возможности существования их оксихлоридов [2—4], в результате чего были установлены промежуточные продукты разложения, определены температурные области их устойчивости и показано, что пиролиз на воздухе происходит с образованием соединений типа  $\text{LnOCl}$ . По данным работ [2—4], для тяжелых р.з.э. считается характерным образование двойных соединений состава  $\text{LnOCl} \cdot 2\text{LnCl}_3$ . Хлориды легких р.з.э. в присутствии водяного пара и кислорода остаются устойчивыми до  $200^\circ\text{C}$ , а хлориды тяжелых до  $135\text{—}490^\circ\text{C}$ . При более высоких температурах происходит гидролиз с образованием оксихлоридов, устойчивых в широком интервале температур.

Таким образом, наличие сравнительно большого экспериментального материала утвердительно отвечает на вопрос о существовании оксихлоридов у всего семейства редкоземельных элементов. Однако в литературе имеются и противоположные точки зрения. Так, в работах [5—6] показано, что процессы хлорирования окислов или вытеснения хлора кислородом при температурах  $270\text{—}615^\circ\text{C}$  протекают в одну стадию без образования оксихлоридов.

Учитывая противоречивость литературных данных, мы провели изучение системы



с помощью термографического и тензиметрического методов.

Для изучения диаграмм плавкости был применен термограф с прямой и дифференциальной фотозаписью кривых нагревания и охлаждения, позволяющий работать в любом диапазоне температур вплоть до  $1150^\circ\text{C}$ .

Хлориды получались по ранее описанному способу [7]. Полученный продукт перегоняли в вакууме для очистки от кислородсодержащих соединений. Так как хлориды р.з.э. гигроскопичны, то нами применялась методика заполнения термографических ампул, полностью исключающая контакт с лабораторным воздухом.

Исходная смесь оксида и хлорида приготавливалась непосредственно в термографической ампуле, из которой затем эвакуировался воздух, после чего она герметизировалась и длительное время прогревалась при  $1000^\circ\text{C}$  с последующим медленным охлаждением.

Запись кривых проводилась на подъеме и спуске температуры с точностью  $\pm 3^\circ\text{C}$ .

Результаты измерений приведены в табл. 1 и на рис. 1.

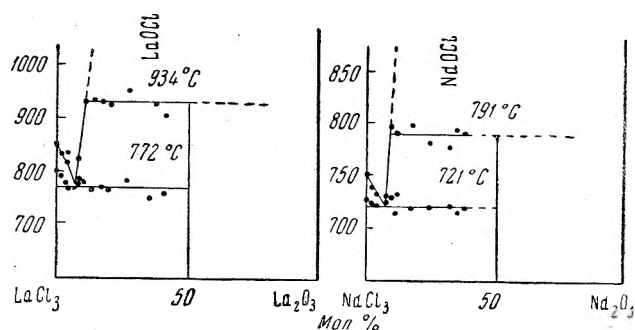
Анализируя приведенные данные, можно заключить, что в системе  $\text{LnCl}_3 - \text{Ln}_2\text{O}_3$  наблюдается образование оксихлоридов, плавящихся с разложением. В нашем случае  $\text{LaOCl}$  разлагается при  $934^\circ\text{C}$  и  $\text{NdOCl}$  при  $791^\circ\text{C}$ . Выше этих температур, а также до линии эвтектик, никаких других переходов не установлено. Эвтектики отвечают составу 92,8 мол. % хлорида лантана при  $772^\circ\text{C}$  и 93,5 мол. % хлорида неодима при  $721^\circ\text{C}$ .

Судя по виду диаграмм плавкости, растворимость в кристаллическом состоянии между  $\text{LnCl}_3$  и  $\text{LnOCl}$  отсутствует, а в жидком — область расплавов незначительна (примерно 95—100 мол. %  $\text{LnCl}_3$ ).

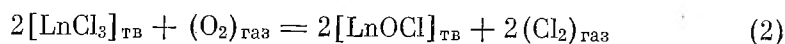
Термографические данные для систем  $\text{LaCl}_3\text{—La}_2\text{O}_3$  и  $\text{NdCl}_3\text{—Nd}_2\text{O}_3$ 

Содержание $\text{LaCl}_3$		Температурные переходы, °C		Содержание $\text{NdCl}_3$		Температурные переходы, °C	
вес. %	мол. %	I	II	вес. %	мол. %	I	II
100	100	846	—	100	100	750	—
97,5	98,0	833	788	98,0	98,5	738	723
96,3	97,2	835	775	95,7	96,8	731	720
93,4	95,2	814	764	91,0	93,0	728	722
90,9	93,0	—	767	89,0	91,2	798	728
89,0	91,5	823	778	85,7	89,0	792	733
88,6	91,2	824	792	78,3	83,0	800	717
86,4	89,5	936	777	70,6	76,3	782	721
83,2	86,8	940	763	61,4	68,0	777	721
78,8	83,2	936	767	—	—	—	—
74,8	80,0	930	765	57,7	64,7	795	715
67,1	73,1	958	785	55,22	62,3	793	719
56,9	63,8	930	751	49,7	57,0	—	—
51,6	58,7	910	761	42,3	49,6	—	—
31,2	36,7	—	—	24,0	29,7	—	—
27,9	34,0	—	—	14,7	18,7	Переходы отсутствуют	
17,3	21,9	Переходы отсутствуют		14,7	18,7	Переходы отсутствуют	

Из полученных данных также следует, что окислы оказывают сильное влияние на температуры плавления  $\text{LnCl}_3$ . Так, например, в случае  $\text{LaCl}_3$  наличие 1% окисла понижает температуру плавления хлорида на 7°, а для  $\text{NdCl}_3$  — на 4°.

Рис. 1. Диаграммы плавкости  $\text{LnCl}_3\text{—Ln}_2\text{O}_3$ 

Помимо термографических исследований нами было проведено изучение равновесий:



так как имеющиеся в литературе данные [5—6] по вытеснению хлора кислородом не учитывают возможности образования оксихлоридов, являются единственными и по замечанию самих авторов занижены по сравнению с рассчитанными из справочных данных.

Исследования проводились статическим методом с кварцевым мембранным нульманометром, описанным в [8]. Температура измерялась стандартной платина-платинородиевой термпарой. Регулировка постоянства температуры осуществлялась с точностью  $\pm 1^\circ$ . Давление пара в системе измерялось манометром МЧР-3 с точностью  $\pm 0,1$  мм рт. ст.

Наблюдения показали, что равновесие в системе устанавливается очень медленно (при 500°С примерно за трое суток). Равновесие считалось достигнутым, если за 15—20 ч не наблюдалось изменения давления газа в системе при постоянстве температуры.

Результаты опытов приведены в табл. 2 и графически на рис. 2 в виде зависимости изменения общего давления газа от температуры.

В отличие от данных И. С. Морозова и Б. Г. Коршунова [5, 6], вплоть до 430° С изменение давления в мембранной камере следует линии про-

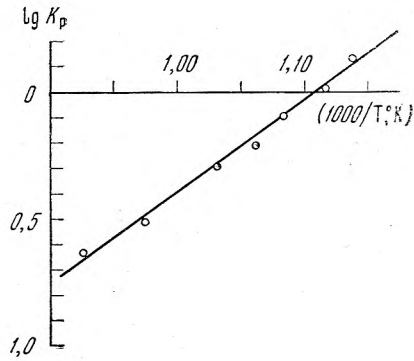
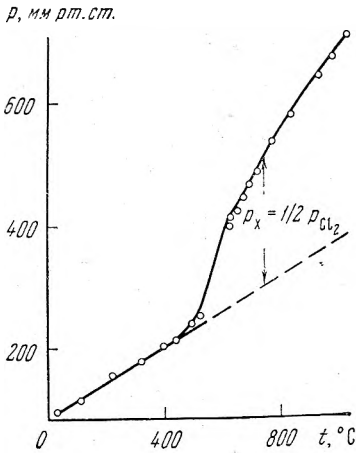


Рис. 2

Рис. 3

Рис. 2. Зависимость  $p$ , мм рт. ст. =  $f(t, ^\circ\text{C})$

Рис. 3. Зависимость  $\lg K_p = f\left(\frac{1000}{T, ^\circ\text{K}}\right)$  для процесса вытеснения хлора кислородом в  $\text{LaCl}_3$

стого термического расширения (рис. 2). При более высоких температурах наблюдается постепенное отклонение от линии газового расширения, что мы относим к процессу замещения хлора кислородом.

Принимая во внимание схему процесса (2), согласно которой при установлении равновесия происходит увеличение числа газовых молей в два раза, составляем систему уравнений

$$p_{\text{общ}} = p^x + \frac{1}{2} p_{\text{Cl}_2}$$

$$p_{\text{общ}} = p_{\text{Cl}_2} + p_{\text{O}_2}$$

где  $p_{\text{общ}}$  — суммарное давление пара в системе при температуре опыта;  $p^x$  — давление пара, вычисленное из экспериментальных данных до 430° С по закону термического расширения;  $p_{\text{Cl}_2}$  и  $p_{\text{O}_2}$  — парциальные давления хлора и кислорода.

Таблица 2

Общее давление равновесия  $2[\text{LnCl}_3] + (\text{O}_2) = 2[\text{LnOCl}] + 2(\text{Cl}_2)$

$t, ^\circ\text{C}$	$\frac{p_{\text{общ}}}{p_{\text{O}_2}}$ мм рт. ст.	$t, ^\circ\text{C}$	$p_{\text{общ}}$ мм рт. ст.	$p_{\text{Cl}_2}$ мм рт. ст.	$p_{\text{O}_2}$ мм рт. ст.	$\lg\left(K_p = \frac{p_{\text{Cl}_2}^2}{p_{\text{O}_2}}\right)$
21,5	91	604	407	274	133	-0,1292
109,5	116	608	420	298	122	-0,0187
220	154	627	431	308	123	-0,0065
316	183	649	450	332	118	0,0896
391	204	670	472	363	109	0,2017
428	216,5	698	494	390	104	0,2843
485	242,5	754	545	457	87	0,4997
508	255	806	587	509	78	0,6378

Результаты расчета равновесных значений парциальных давлений пара и константы равновесия для процесса (2) приведены в табл. 2 и на рис. 3 в виде зависимости  $\lg K_p = f\left(\frac{1000}{T, ^\circ K}\right)$ .

По наклону и положению на этом графике логарифмической прямой нами рассчитаны значения  $\Delta H_{T^0}^0$  и  $\Delta S_{T^0}^0$  процесса, равные соответственно  $18,2 \pm 1,0$  ккал/моль и  $20,1 \pm 1,0$  эн. ед. для интервала температур 604—

Таблица 3

Теплоты образования оксихлоридов при 700° С, ккал/моль

Элемент	$[\text{LnCl}_3]_{\text{ТВ}} + \frac{1}{2} (\text{O}_2)_{\text{ГАЗ}} = [\text{LnOCl}]_{\text{ТВ}} + (\text{Cl}_2)_{\text{ГАЗ}}$		$[\text{LnCl}_3]_{\text{ТВ}} + (\text{H}_2\text{O})_{\text{ПАР}} = [\text{LnOCl}]_{\text{ТВ}} + 2(\text{HCl})_{\text{ПАР}}$	
	[19]	наши данные	наши данные	
Sc	-210,1	—	—	
La	-251,3	-246,8±1,5	-243,5±1,0	
Ce	—	—	-242,8±1,0	
Pr	—	—	-244,0±1,0	
Nd	-240,6	—	-238,9±1,0	

806° С. Вычисленные по данным работы [6] значения энтальпии и энтропии того же процесса, по сравнению с нашими, занижены примерно в 2 раза. Как те, так и другие величины использованы нами для расчета теплот образования оксихлоридов с учетом схемы (2).

Недостающие значения теплот образования хлоридов и окислов р.з.э., хлористого водорода и водяного пара взяты из справочной литературы [9, 10].

Результаты расчетов приведены в табл. 3.

В этой таблице приведены также энтальпии образования оксихлоридов, рассчитанные по нашим данным [7], согласно схеме процесса парового гидролиза хлоридов р.з.э.



Как видно из табл. 3, полученные нами теплоты образования оксихлоридов по результатам двух различных методов исследования хорошо согласуются между собой и примерно на 5—8 ккал отличаются от данных [6].

Такое расхождение, вероятно, может быть объяснено тем, что при изучении процесса (2) авторы работы [6] не достигли равновесного состояния.

Полученные нами и имеющиеся в литературе численные значения свободной энергии, энтальпий и энтропий процессов парового гидролиза хло-

Таблица 4

Термодинамические характеристики некоторых оксихлоридов редкоземельных элементов

Соединение	Наши данные		По данным [14—15]		Расчет по Латимеру, $S_{298}^0$ , эн. ед.
	$-\Delta H_{298}^0$ , ккал/моль	$S_{298}^0$ , эн. ед.	$-\Delta H_{298}^0$ , ккал/моль	$S_{298}^0$ , эн. ед.	
LaOCl	242,1±1,0	23,6±1,5	242,3	23,8	21,2
CeOCl	241,3±1,0	21,5*	—	—	21,2
PrOCl	242,3±1,0	19,7±1,5	242,8	23,1	21,2
NdOCl	237,5±1,0	19,1±1,5	238,4	23,4	21,3
SmOCl	—	—	234,9	24,6	21,5
GdOCl	—	—	234,8	23,6	21,8
HoOCl	—	—	231,8	20,6	21,9

\* Рассчитана из оцененной нами энтропии хлорида.

ридов р.з.э. с учетом  $\Delta C_p$ , установленные Кохом, Бройдо и Каннинхемом [11—15], были использованы для расчета стандартных термодинамических характеристик оксихлоридов.

Найденные величины сопоставлены в табл. 4.

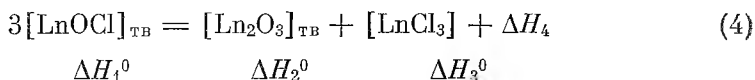
Как видно из этой таблицы, численные значения теплот образования, рассчитанные по экспериментальным данным различных авторов, хорошо согласуются между собой. Несколько меньшая сходимость наблюдается для энтропий оксихлоридов, хотя и они мало отличаются от величин, вычисленных по правилу Латимера [16]. Однако следует отметить сравнительно большое расхождение, превышающее 4 *эн. ед.*, у найденных нами энтропий оксихлоридов.

Принимая во внимание близость значений энтропий хлоридов [9] и оксихлоридов р.з.э., а также использование одного и того же способа расчета этой характеристики, такое расхождение, вероятно следует отнести к большой погрешности при определении энтропий парового гидролиза по реакции (3).

Учитывая расхождения в значениях энтропий оксихлоридов р.з.э., мы принимаем для них среднюю величину  $21,0 \pm 1,6$  *эн. ед.*

Следует отметить, что это значение находится в удовлетворительном согласии с соответствующими величинами, вычисленными по правилу Латимера [16].

Приведенные в табл. 4 значения энтальпий и энтропий оксихлоридов могут быть использованы для соответствующих термодинамических характеристик процесса разложения по схеме



согласно которой

$$\Delta H_4^0 = 3\Delta H_1^0 - (\Delta H_2^0 + \Delta H_3^0)$$

$$\Delta S_4^0 = 3S_1^0 - (S_2^0 + S_3^0)$$

Изменение энтропии твердофазных превращений обычно невелико, и в рассматриваемом случае может быть вычислено следующим образом. Из таблиц [9] находим средние значения  $\Delta H^0$  и  $\Delta F^0$  образования из простых тел окислов некоторых р.з.э.:

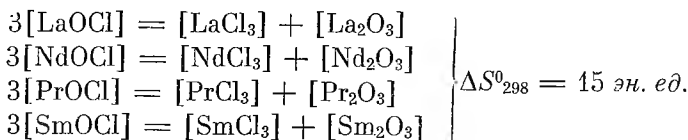
$\text{La}_2\text{O}_3$	$\Delta H_{298}^0 = -435$ ккал/моль	$\Delta F_{298}^0 = -414$ ккал/моль
$\text{Nd}_2\text{O}_3$	$\Delta H_{298}^0 = -429$ ккал/моль	$\Delta F_{298}^0 = -414$ ккал/моль
$\text{Pr}_2\text{O}_3$	$\Delta H_{298}^0 = -438$ ккал/моль	$\Delta F_{298}^0 = -423$ ккал/моль
$\text{Sm}_2\text{O}_3$	$\Delta H_{298}^0 = -432$ ккал/моль	$\Delta F_{298}^0 = -410$ ккал/моль

Отсюда значения  $S_{298}^0$  окислов равны соответственно 30, 51, 51 и 41 *эн. ед.*, из них среднее значение  $43 \pm 8$  *эн. ед.*, которое принимаем неизменным для окислов всех р.з.э. Отсюда с учетом данных [9] и табл. 5 имеем для равновесий

Таблица 5

Изменение энтальпии  $\Delta H_{298}^0$  процесса  $3[\text{LnOCl}]_{\text{ТВ}} = [\text{Ln}_2\text{O}_3]_{\text{ТВ}} + [\text{LnCl}_3]_{\text{ТВ}}$

Элемент	Наши данные	По данным [11—15]	Элемент	Наши данные	По данным [11—15]
La	$35,7 \pm 2,0$	$41,4 \pm 2,0$	Sm	—	$29,6 \pm 2,0$
Ce	$39,9 \pm 2,0$	—	Gd	—	$30,4 \pm 2,0$
Pr	$36,2 \pm 2,0$	$40,5 \pm 2,0$	Ho	—	$12,2 \pm 2,0$
Nd	$41,8 \pm 2,0$	$37,4 \pm 2,0$			



Это значение принимается неизменным для диспропорционирования оксихлорида всех р.з.э.

Результаты расчета  $\Delta H^0_{298}$  процесса диспропорционирования оксихлоридов сопоставлены в табл. 6.

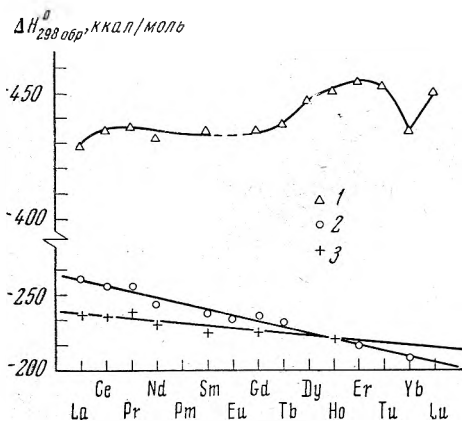


Рис. 4. Зависимость теплоты образования соединений от порядкового номера.

1 —  $\Delta H^0_{298}$  обр окислов; 2 —  $\Delta H^0_{298}$  обр хлоридов; 3 —  $\Delta H^0_{298}$  обр оксихлоридов

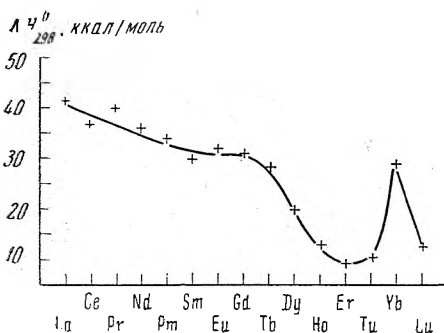


Рис. 5. Зависимость энтальпии процесса диспропорционирования оксихлорида от порядкового номера

Приведенные экспериментальные данные\* указывают на сравнительно высокую термическую прочность оксихлоридов, однако, они неполны. Поэтому нами была сделана попытка оценить термодинамические характеристики оксихлоридов всего семейства р.з.э.

Таблица 6

Элемент	Изменение энтальпии $-\Delta H^0_{298}$ процессов, ккал/моль			$3\text{LnOCl} = \text{LnCl}_3 + \text{Ln}_2\text{O}_3$	Элемент	Изменение энтальпии $-\Delta H^0_{298}$ процессов, ккал/моль			$3\text{LnOCl} = \text{LnCl}_3 + \text{Ln}_2\text{O}_3$
	образования из простых тел					образования из простых тел			
	LnCl <sub>3</sub>	LnOCl	Ln <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			LnCl <sub>3</sub>	LnOCl	Ln <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
La	253	242	430	40	Tb	233	(234)	437	28
Ce	253	241	435	36	Dy	(233)	(233)	446	19
Pr	252	241	436	40	Ho	(231)	232	450	12
Nd	245	238	432	36	Er	(229)	(231)	454	9
Pm	(243)	(237)	(433)	34	Tu	(226)	(230)	451	10
Sm	(243)	2 5	434	30	Yb	224	(229)	434	29
Eu	241	(234)	(432)	31	Lu	(221)	(227)	449	12
Gd	240	235	434	30					

Примечание. В скобках приведены усредненные значения по рис. 4 и 5.

По данным табл. 5 построен график зависимости теплоты образования оксихлоридов р.з.э. от их порядкового номера (рис. 4).

\* Во всех расчетах использовались только экспериментальные значения теплот образования [17—25].

На этом графике представлены также имеющиеся в литературе экспериментально полученные величины  $\Delta H_{\text{обр}}$  хлоридов [17, 18] и окислов [19—25].

Как видно из этого рисунка, существенное различие характера изменения значений  $\Delta H_{\text{обр}}^0$  окислов и хлоридов заключается в том, что в случае окислов наблюдается неодинаковый ход величин  $\Delta H_{\text{обр}}^0$  до и после гадолиния, а ход аналогичных характеристик хлоридов близок к линейному. Эта особенность внешне подобна имеющей место у соединений *d*-элементов, хотя там она проявляется у всех классов соединений.

Результаты оценок, равно как и экспериментальные значения  $\Delta H_{\text{обр}}^0$  хлоридов, оксихлоридов и окислов р.з.э. из простых тел, приведены в табл. 6.

Из таблицы видно, что наиболее близкими между собой являются значения  $\Delta H_{\text{обр}}^0$  хлоридов и оксихлоридов р.з.э., тогда как  $\Delta H_{\text{обр}}^0$  окислов из расчета на один грамм-атом связанного металла несколько меньше. Такая тенденция оксихлоридов сближаться по термодинамическим свойствам с наиболее прочным из партнеров наблюдается у оксигалогенидов и в особенности оксихлоридов самых различных элементов и связана с взаимным упрочнением связей  $\text{Me}-\text{Cl}$  и  $\text{Me}-\text{O}$  в оксихлоридах по сравнению с простыми формами. Этот вопрос достаточно подробно рассмотрен в литературе.

Значения  $\Delta H_{\text{обр}}^0$  разных форм, приведенные в табл. 6, позволили рассчитать энтальпии диспропорционирования оксихлоридов р.з.э. по ступеням замещения в твердых фазах, которые приведены в последнем столбце той же таблицы, а также на рис. 5. Из рисунка видно, что в ходе значений термической прочности оксихлоридов наблюдается резкое изменение монотонности вблизи гадолиния и иттербия. Выпадение иттербия из общей зависимости определено особенностью заполнения электронами *f*-уровня. в результате чего происходит уменьшение теплот образования  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  и связанное с этим повышение устойчивости оксихлорида до соответствующих значений соединений самария и гадолиния.

Очевидно, следует ожидать аналогичной особенности и в случае европия.

Наименее устойчивыми являются оксихлориды гольмия, эрбия, тулия и лютеция, что находится в полном согласии с данными Вендланта [2—3].

Согласно приведенному выше расчету,  $\Delta S^0$  процессов твердофазного диспропорционирования оксихлоридов р.з.э. равно примерно 15 *эн. ед.* Это означает, что разложение оксихлоридов Ho, Er, Tm, Lu происходит ниже температур плавления их трихлоридов, соответственно около 530, 330, 400 и 530° С и, следовательно, выше этих температур указанные оксихлориды не существуют. В области расплава за счет эффекта растворения  $\text{LnOCl}$  в  $\text{LnCl}_3$  оксихлорид может вновь стабилизироваться и существовать в виде невысокой концентрации раствора в трихлориде.

Напротив, большие эндоэффекты диспропорционирования всех остальных  $\text{LnOCl}$  указывают на большую прочность их, а наблюдаемое разложение (рис. 4) выше температур плавления соответствующих  $\text{LnCl}_3$  вызвано эффектами плавления последних и растворения в них  $\text{LnOCl}$ .

Приведенные в табл. 7 характеристики сублимации хлоридов [26—27] позволяют рассчитать соответствующие значения и для процесса диспропорционирования оксихлоридов с образованием паробразного  $\text{LnCl}_3$  по схеме

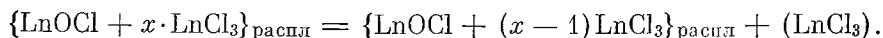


Из табл. 7 видно, что оксихлориды р.з.э., за исключением Dy, Ho, Er, Tm и Lu, термически устойчивы и к разложению по этой схеме, давление пара  $\text{LnCl}_3$  над ними ниже давления насыщенного пара  $\text{LnCl}_3$ . Неустойчивость оксихлоридов Dy, Ho, Er, Tm, Lu находится в полном согласии с малыми значениями  $\Delta H^0$  твердофазного диспропорционирования этих соединений (табл. 6).

Элемент	$3[\text{LnOCl}] = (\text{LnCl}_3) + [\text{Ln}_2\text{O}_3]$		Температура, °C при $\Delta F = 0$	
	$\Delta H^\circ$ , ккал/моль при $t^\circ$ на $\text{LnCl}_3$	$\Delta S^\circ$ эн. ед. при $t^\circ$ на $\text{LnCl}_3$	сублимации [ $\text{LnCl}_3$ ]	диспропорц. [ $\text{LnOCl}$ ]
La	117	61	1400	1550
Ce	111	61	1370	1550
Pr	114	61	1340	1600
Nd	108	61	1310	1500
Pm	105	60	1330	1480
Sm	99	60	1200	1380
Eu	99	59	1270	1400
Gd	97	58	1280	1400
Tb	94	58	1260	1350
Dy	84	57	1270	1200
Ho	77	56	1300	1100
Er	74	58	1250	1000
Tm	75	57	1270	840
Yb	95	57	1290	1390
Lu	79	58	1290	1090

После разложения  $\text{LnOCl}$  в перитектической точке (рис. 1) по схеме  
 $(3x + 1)[\text{LnOCl}] = \{\text{LnOCl} + x\text{LnCl}_3\}_{\text{распл}} + x[\text{Ln}_2\text{O}_3]$  (6)

активность их в образовавшемся расплаве уменьшается, в связи с чем основным процессом испарения становится:



#### Литература

1. В. В. Серебрянников. Химия редкоземельных элементов. Томск, 1959, т. 1.
2. W. W. Wendlandt. J. Inorg. Nucl. Chem., 5, 128 (1959).
3. W. W. Wendlandt. J. Inorg. Nucl. Chem., 9, 136 (1959).
4. Сб. «Металлургия редкоземельных металлов», М., ИЛ, 1962.
5. И. С. Морозов, Б. Г. Коршунов. Ж. неорганической химии, 1, 2606 (1956).
6. И. С. Морозов, Б. Г. Коршунов. Докл. АН СССР, 119, 525 (1958).
7. Г. И. Новиков, А. К. Баев. Вестн. Ленинградск. ун-та, Сер. физ., вып. 1, 154 (1962).
8. Г. И. Новиков, А. В. Суворов. Заводск. лаборатория, № 9, 750 (1959).
9. М. Х. Карапетьянц, М. Л. Карапетьянц. Таблицы некоторых термодинамических свойств различных веществ, М., 1961.
10. Справочник «Термодинамические свойства индивидуальных веществ», 1962, т. 2.
11. C. W. Koch. United States Atomic Energy Commission, U.C.R. L.—2286, 1953.
12. C. W. Koch, A. Brodido, B. V. Cunningham. J. Amer. Chem. Soc., 74, 2349 (1952).
13. C. W. Koch, B. V. Cunningham. J. Amer. Chem. Soc., 75, 796 (1954).
14. C. W. Koch, B. V. Cunningham. J. Amer. Chem. Soc., 76, 1471 (1954).
15. F. Weigel, H. Nang. Chem. Ber., 94, N 6, 1548 (1961).
16. В. Латимер. Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах. М., ИЛ, 1954.
17. F. H. Spedding, C. F. Miller. J. Amer. Chem. Soc., 74, 4195 (1952).
18. F. H. Spedding, I. P. Flynn. J. Amer. Chem. Soc., 76, 1474 (1954).
19. E. I. Huber, C. E. Holley. J. Amer. Chem. Soc., 75, 5530 (1952).
20. E. I. Huber, C. E. Holley. J. Amer. Chem. Soc., 75, 3594 (1953).
21. E. I. Huber, C. E. Holley. J. Amer. Chem. Soc., 75, 5645 (1953).
22. E. I. Huber, C. O. Matthews, C. E. Holley. J. Amer. Chem. Soc., 77, 6493 (1955).
23. E. I. Huber, C. E. Holley. J. Amer. Chem. Soc., 77, 1444 (1955).
24. E. I. Huber, E. L. Head, C. E. Holley. J. Phys. Chem., 60, 1457 (1956).
25. E. I. Huber, E. L. Head, C. E. Holley. J. Phys. Chem., 60, 1582 (1956).
26. О. Г. Поляченко, Г. И. Новиков. Ж. неорганической химии, 8, 1526 (1963).
27. E. Shimazaki, K. Niwa. Z. anorg. allgem. Chem., 314, 21 (1962).