С. К. Насриддинов, А. Б. Бадалов

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ФТОРИДОВ И ХЛОРИДОВ 3*d*-ЭЛЕМЕНТОВ(II)

Таджикский технический университет им. акад. М. С. Осими, Республика Таджикистан, 734042, Душанбе, пр. Академиков Раджабовых, 10

Показана возможность применения полуэмпирического метода для оценки термодинамических свойств фторидов и хлоридов 3*d*-металлов в степени окисления (+2) и установления закономерности их изменения в зависимости от природы катиона металлов и анионов. Метод, разработанный Н. С. Полуэктовым с сотрудниками, учитывает особенности электронного строения, спин-, орбитальных моментов движения ионов 3*d*-металлов и их влияние на определяемое свойство соединений. Рассчитанные значения термодинамических характеристик — энтальпия образования, энтропия и теплоёмкость для более изученных соединений хлоридов 3d-металлов — хорошо совпадают со справочными. Это свидетельствует о правомочности применения метода для расчёта и оценки неизвестных характеристик соединений 3*d*-металлов. Получены и/или уточнены этим методом наиболее полные сведения о термодинамических характеристиках фторидов и хлоридов 3*d*-металлов. Установлено, что закономерности изменения этих свойств зависят от природы катионов и анионов и имеют сложный характер. Кривые этих закономерностей разделяются по подгруппам в зависимости от природы металлов и от частичного (для ионов марганца) или полного (для ионов цинка) заполнения электронами 3*d*-орбиталей. По своим характеристикам соединения хрома и меди выпадают из общей закономерности, связанной с перескоком электрона с 4s- на 3d-орбитали. Составлены уравнения, описывающие кривые этих закономерностей по подгруппам 3*d*-металлов. Библиогр. 24 назв. Ил. 4. Табл. 6.

Kлючевые слова: фториды, хлориды, 3d-металлы, полуэмпирический метод, термодинамические характеристики, закономерности.

Для цитирования: $Hacpuddunos\ C.\ K.,\ Badanos\ A.\ B.$ Закономерности изменения термодинамических характеристик фторидов и хлоридов 3d-элементов(II) // Вестник СПбГУ. Физика и химия. 2018. Т. 5 (63). Вып. 1. С. 59–67. https://doi.org/10.21638/11701/spbu04.2018.107

S. K. Nasriddinov. A. B. Badalov

LAWS OF CHANGE OF THERMODYNAMIC PROPERTIES OF 3d COMPOUNDS — ELEMENTS(II) — FLUORIDES AND CHLORIDES

Tajik Technical University named after Academician M. S. Osimi, 10, pr. Akademikov Radzhabovykh, Dushanbe, 734042, Republic of Tajikistan

The possibility of using a semi-empirical method for the evaluation of the thermodynamic properties of fluorides and chlorides 3d metals in the oxidation state (+2) and the establishment of regularities of their changes depending on the nature of the metal cations and anions is presented. The method developed by Poluektov N. S. and his colleagues takes into account the peculiarities of the electronic structure of 3d metals and their influence on the determined properties of the compounds. The calculated values of the thermodynamic characteristics — enthalpy of formation, entropy and heat capacity — for the more studied of the chlorides 3d metal compounds are in good agreement with the reference. This demonstrates the competence of the method for the calculation and evaluation of unknown characteristics of 3d metals. The most complete information about the thermodynamic characteristics of fluorides and chlorides 3d metals defined and/or refined by this method are obtained. It is found that the patterns of variation of these properties depending on the nature of the cations and anions are complex. The curves of these patterns

[©] Санкт-Петербургский государственный университет, 2018

which are dependent on the nature of metal are separated by subgroups based on the partial (for manganese ions) or full (for zinc ions) filling of 3d-orbitals by electrons. According to characteristics, copper and chromium compounds fall outside the general pattern. The equations expressing these curve patterns for subgroups 3d metals are here compiled. Refs 24. Figs 4. Tables 6.

Keywords: fluorides, chlorides, 3d-metals, semi-empirical method, thermodynamic characteristics, patterns.

For citation: Nasriddinov S. K., Badalov A. B. Laws of change of thermodynamic properties of 3d compounds — elements(II) — fluorides and chlorides. Vestnik SPbSU. Physics and Chemistry. 2018. Vol. 5 (63), iss. 1. P. 59–67. https://doi.org/10.21638/11701/spbu04.2018.107

Изменение свойств переходных элементов и их соединений в зависимости от природы элементов в пределах естественных групп изучено многими исследователями. Установлен сложный характер этих закономерностей, который особенно ярко проявляется для 4f-элементов. В работе [1] обобщены результаты многочисленных исследований для соединений 4f-элементов лантаноидов (Ln) [2–8]. Установлено, что изменения свойств соединений лантаноидов протекают с проявлением «гадолиниевого излома», более известного как «тетрад-эффект». Предложены различные теории его проявления. Теоретические аспекты этой проблемы подробно рассмотрены в работах [9, 10].

В работах [11–13] показано, что отклонение от непрерывности в изменениях свойств соединений лантаноидов обусловлено числом 4f-электронов (N_f) , спиновыми (S) и орбитальными (L) угловыми моментами количества движения для основных состояний частиц лантаноидов. Приведены возможные виды кривых зависимостей свойств (A) лантаноидов и их соединений. Выведено корреляционное уравнение

$$A_{\rm Ln} = A_{\rm La} + \alpha N_f + \beta S + \gamma'(\gamma'')L. \tag{*}$$

Коэффициенты уравнения (*) учитывают вклад каждого фактора в свойство (A) лантаноидов и их соединений. Коэффициенты относятся к лантаноидам: γ' — цериевой подгруппе и γ'' — иттриевой подгруппе.

Этот метод нами успешно применён для оценки термодинамических характеристик бинарных и борогидридных соединений лантаноидов для выявления закономерности их изменения [14–16].

Приведённые в работах [17, 18] сведения указывают также на сложный характер закономерности изменения свойств d-элементов и их соединений в пределах соответствующих групп.

В данной работе рассматривается возможность применения полуэмпирического метода, разработанного Н. С. Полуэктовым с сотрудниками [11–13] для оценки термодинамических свойств галогенных соединений 3d-элементов и установления закономерности изменения их в пределах группы. Метод учитывает характерные особенности порядка заполнения 3d- и 4f-орбиталей электронами, влияние спин- и орбитальных моментов количества движения ионов катионов указанных семейств на свойства соединений. Влияние факторов, учтённых в уравнении (*), более ярко проявляется для 4f-элементов.

Анализ справочных сведений [19–21] термодинамических свойств галогенных соединений 3d-элементов со степенью окисления +2 (фторидов, хлоридов, бромидов и иодидов) показывает, что наиболее полные данные имеются лишь для хлоридов. Поэтому правомочность применяемого полуэмпирического метода и достоверность результатов расчёта были проверены для хлоридов. Общие характеристики 3d-элементов, необходимые для расчёта, приведены в табл. 1.

Справочные значения термодинамических характеристик соединений MeCl_2 обработаны с учётом данных табл. 1 для 3d-элементов. В результате этого определены коэф-

Общие характеристики 3*d*-элементов

Элемент										
Номер элемента	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
Символ	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Со	Ni	Cu	Zn
	Свойства									
3d	1	2	3	5	5	6	7	8	10	10
4s	2	2	2	1	2	2	2	2	1	2
Основной терм	$^{2}D_{1/2}$	$^{3}F_{1}$	$^{4}F_{3/2}$	$^{7}S_{3}$	$^{8}S_{3/2}$	$^{6}D_{4}$	$^{4}F_{1/2}$	$^{8}F_{4}$	$^{2}S_{1/2}$	$^{1}S_{0}$
ΣL	2	3	3	0	0	2	3	3	0	0
ΣS	0,5	1,0	1,5	3,0	2,5	2,0	1,5	1,0	0,5	0
N_d	1	2	3	5	5	6	7	8	10	10

 ${\it Taблица~2}$ Значения коэффициентов уравнения (*) для соединения ${\it MeCl_2}$

Характеристика	α	β	γ'	γ"
$\Delta f H_{298}^0,$ кДж/моль	12,49	-1,51	10,75	52,07
$S^0_{298},$ Дж/(моль·К)	-1,39	0,06	-9,87	-2,68
$C_p^0,$ Дж/(моль·К)	-0,32	0	-1,35	1,35

фициенты корреляционного уравнения (*), адаптированного для 3d-элементов, которые приведены в табл. 2.

Рассчитанные по уравнению (*) и приведённые в литературе [19–21, 24] термодинамические характеристики $\mathrm{MeCl_2}$ указаны в табл. 3. При расчётах в качестве опорных значений взяты данные для хлоридов(II) металлов Sc (виртуально), Мп и Zn, имеющие следующие электронные конфигурации: $[\mathrm{Ar}]4s^2d^1$, $[\mathrm{Ar}]4s^2d^5$ и $[\mathrm{Ar}]4s^2d^{10}$ соответственно. Отсутствующие в литературе сведения для соединения этих металлов нами оценены

 ${\it Tаблица~3}$ Термодинамические характеристики MeCl₂

Me	$\Delta f H_{298}^0,$ кДж/моль		S_{298}^0 ,	Дж/(молі	5·K)	$C_p^0,$ Дж/(моль·К)			
wie	Литер.	Расчёт	Δ , %	Литер.	Расчёт	Δ , %	Литер.	Расчёт	Δ , %
Ti	513,8 [20] 515,5 [24]	484,3	5,7	87,0 87,3 [24]	92,7	6,1	69,8	69,8	_
V	443,0 [20] 461,5 [19]	472,5	6,1	97,0	91,3	5,9	_	69,6	_
Cr	395,4 [20]	395	0,1	115,3	115,3	_	71,2	71,2	_
Mn	481,3 [20]	481,3	_	118,2	118,2	_	72,9	72,9	_
Fe	341,8 [20]	364,0	6	117,9	111,4	5,6	76,7	75,3	1,8
Со	312,5 [20]	298,8	4,3	109,2	107,3	1,7	78,5	76,3	2,8
Ni	305,3 [20] 304,9 [24]	285,6	6,2	97,7	105,9	7,7	71,7	76,0	5,7
Cu	220,1 [20] 205,4 [24]	233,1	_	108,1 108,6 [24]	108,1	_	71,9	71,9	_
Zn	415,1 [20]	415,1	_	111,1	111,1	_	71,3	71,3	_

по методам сравнительного расчёта М. Х. Карапетьянца [22] и В. А. Киреева [23]. При расчётах допущено, что изменение свойств соединений этих металлов в зависимости от числа 3d-электронов имеет линейный характер. Допущение основано на предположении о частичном (у атома марганца) и полном заполнении (у атома цинка) 3d-орбиталей электронами, по аналогии для соединений 4f-элементов La, Gd и Lu.

Для хлоридов Cr и Cu наблюдается отклонение характеристик от общей закономерности. Возможно, это связано с особым их электронным строением — переходом электронов с 4s- на 3d-орбитали. Максимальное расхождение между имеющимися литературными и расчётными значениями термодинамических характеристик $MeCl_2$ составляет около 6% (по абсолютному значению). Исключение составляет значение энтропии $NiCl_2$, что, возможно, связано с заниженным значением, взятым из литературного источника. Полученные данные свидетельствуют о правомочности метода и достоверности результатов.

Исходя из правомочности данной методики, мы определили и/или уточнили значения термодинамических характеристик фторидов(II) 3d-металлов, которые приведены в табл. 4. Данные для отсутствующих, виртуальных соединений носят оценочный характер. Из-за отсутствия данных в расчётах не учтено влияние спин- и орбитальных моментов на значение определяемой характеристики фторидов первой подгруппы 3d-металлов. Об этом свидельствует отсутствие значений коэффициентов (табл. 5) для этих составляющих корреляционного уравнения (*). Термодинамические характеристики виртуальных соединений для этих подгрупп рассчитаны только с учётом числа 4f-электронов.

Коэффициенты корреляционного уравнения (*) для фторидов(II) 3d-металлов приведены в табл. 5.

 $Tаблица\ 4$ Стандартные термодинамические характеристики ${
m MF_2}$: а — литературные, б — расчётные

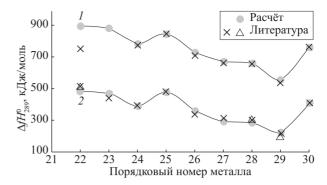
M		Ti	V	Cr	Mn	Fe	Со	Ni	Cu	Zn
$\Delta f H_{298}^0,$ кДж/моль	a	753,1 [19]	_	775,3 [19]	846,7 [19]	711,3 [19]	664,5 [19]	655,5 [19]	537,6 [19]	761,7 [19]
	б	896,1	879,3	789,2	846,7	730,0	675,5	659,0	563,0	764,4
$S^0_{298},$ Дж/(моль·К)	a	75,3 [19]	79,9 [19]	85,77 [19]	93,3 [19]	86,9 [19] 86,9 [24]	81,64 [19] 82 [24]	73,6 [19]	68,61 [19] 77,36 [24]	73,68 [19]
	б	105,9	101,9	88,1	93,9	86,2	80,4	76,4	65,3	73,7
$C_p^0,$ Дж/(моль·К)	a	52,72 [19]	_	59,4	68 [19]	68,1 [19]	68,8 [19]	64,1 [19]	70,29 [19]	65,7 [19]
HW/ (MONB.II)	б	69,4	68,9	63,5	68,0	68,3	66,5	66,0	62,0	65,7

Коэффициенты уравнения (*) для соединения МеГ₂

Характеристика	α	β	γ'	$\gamma^{\prime\prime}$
$\Delta f H_{298}^0,$ кДж/моль	16,46	0	0	49,57
$S^0_{298},$ Дж/(моль·К)	-4,03	0	0	-1,80
$C_p^0,$ Дж/(моль·К)	-0,46	0	0	-0,20

Таблица 5

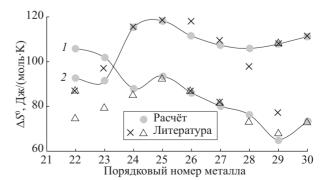
 $Puc.\ 1.$ Зависимость энтальпии образования $\mathrm{MF_2}\ (1)$ и $\mathrm{MeCl_2}\ (2)$ от природы металлов



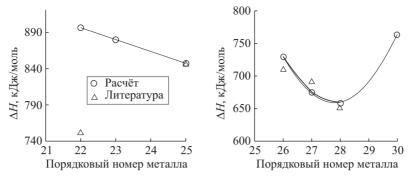
Полученные таким образом наиболее полные сведения о термодинамических характеристиках фторидов и хлоридов 3d-элементов в степени окисления (+2) (табл. 3 и 4) позволили установить закономерности изменения изученных свойств сходных соединений в зависимости от природы катионов. На рис. 1 приведён вид кривых зависимостей изменения энтальпии образования фторидов и хлоридов в зависимости от природы 3d-элементов в пределах группы.

На рис. 1 проиллюстрирован идентичный характер закономерностей изменения энтальпии образования для фторидов и хлоридов, а также чёткое разделение кривых на две подгруппы у марганца. Для фторидов в первой подгруппе (Ti–Mn) наблюдается линейное уменьшение энтальпии образования с явным отклонением для фторида хрома. Во второй подгруппе (Mn–Zn) наблюдается заметное снижение энтальпии образования фторидных соединений с минимумом у никеля при явном отклонении у меди. Для хлоридов в первой подгруппе (Ti–Mn) наблюдается незначительное уменьшение энтальпии образования соединений с минимумом для VCl₂. Энтальпия образования CrCl₂ выпадает из общей закономерности. Во второй подгруппе (Mn–Zn) наблюдается резкое уменьшение энтальпии образования фторидов и хлоридов с минимумом для соединений никеля. Энтальпия образования соединений меди выпадает из общей закономерности. Отклонение от общей закономерности характеристик для соединения хрома и меди связано с особым их электронным строением — выравниванием энергии орбиталей и перехода электрона с 4s- на 3d-орбитали.

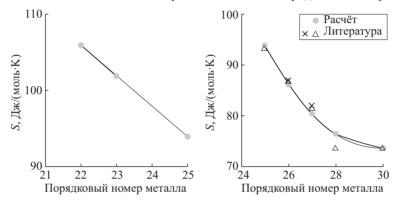
Кривые закономерности изменения энтропии фторидов и хлоридов в зависимости от порядкового номера 3d-металлов, приведённые на рис. 2, показывают разный характер этих закономерностей в зависимости от природы анионов.



 $Puc.\ 2.$ Кривые зависимости изменения энтропии фторидов (1) и хлоридов (2) от природы металлов



Puc. 3. Кривая зависимость энтальпии образования MF₂ от порядкового номера 3d-металлов



Puc. 4. Зависимость энтропии MF₂ от порядкового номера 3d-металлов

 $Taблица\ b$ Уравнения кривых изменения термодинамических свойств соединений 3d-металлов(II) по подгруппам: a-Ti, V, Mn; b-Fe, Co, Ni, Zn

Соединение	Функция		Уравнение	R^2				
MeCl_2	$\Delta f H_{298}^{0}$	a	$y = 14,842n^3 - 1006,4n^2 + 22667n - 169088$	0,998				
	ΔJ_{11298}	б	$y = 1717,63n^2 - 969,46n + 13632$	0,996				
	S_{298}^{0}	a	$y = 4,95n^2 - 224,15n + 2628,2$	1				
	ν_{298}	б	$y = -0.0042n^3 + 1.6875n^2 - 84,758n + 1247.6$					
	C_p^0	a	$y = -0.5833n^3 + 41.586n^2 - 985.26n + 7827.9$	0,998				
		б	$y = -0.5545n^2 + 30.011n - 329.88$	0,977				
$\Delta f H_{22}^0$		a	y = -16,443n + 1257,7	1				
MeF_2	ΔJ^{11}_{298}	б	$y = 21,773x^2 - 1210,9x + 17496$	0,999				
	S_{298}^{0}	a	y = -4n + 193,9	1				
	D298	б	$y = 0.9011x^2 - 53.595x + 870.55$	1				
	C_p^0	a	y = -0.4643x + 79.6	0,999				
	\cup_p	б	$y = 0.2864x^2 - 16.657x + 307.72$	0,977				

Для фторидов наблюдается антибатное, почти линейное уменьшение энтропии соединений с ростом порядкового номера металлов. Явное отклонение данной характеристики наблюдается для фторидов хрома и меди. Для хлоридов в целом наблюдается симбатное возрастание величин энтропии хлоридов и порядкового номера 3*d*-металлов.

В подгруппах наблюдается противоположное изменение этой закономерности. В подгруппе (Ti–Mn) видно резкое увеличение энтропии с ростом порядкового номера металлов. В подгруппе (Mn–Zn) наблюдается некоторое снижение энтропии хлоридов с ростом порядкового номера металлов.

Чтобы получить уравнения, которые выражают закономерности изменения термодинамических свойств фторидов и хлоридов 3d-металлов, проведено математическое моделирование полученных результатов. Обработка данных проведена раздельно по подгруппам 3d-металлов. Уравнения этих закономерностей приведены в табл. 6. При расчётах не учтены термодинамические характеристики для соединений хрома и меди.

Для наглядности на рис. 3 и 4 приведены графики изменения термодинамических свойств фторидов 3d-металлов(II) по подгруппам в зависимости от природы металлов. Корреляционные линии хорошо описываются приведёнными уравнениями.

Таким образом, показана возможность применения полуэмпирического метода для расчёта показателей различных свойств соединений 3d-металлов и установления закономерности их изменения в зависимости от природы металлов.

Литература

- 1. Sinha S. P. A systematic correlation of the properties of the f-transition metal ions // Struct. Bonding. 1976. Vol. 30. P. 1–64.
- 2. Schwarzenbach G., Gut R. Die komplexe der seltenen erdkationen und die gadoliniumecke // Helv. Chim. Acta. 1956. Vol. 39. P. 1589–1599.
- 3. Choppin G. R., Friedman H. G. Complexes of trivalent lanthanide ions III. Bidentate chelates // Inorg. Chem. 1966. Vol. 5 (9). P. 1599–1603.
- 4. Geier G., Karlen U. Die koordinationszahl von lanthaniden: thermodynamic der $Ln^{\rm III}$ EDTAmischkomplexe mit den anionen der 9-hydroxychinolin-5-sulfonsäure, iminodiessigsäure und nitrilotriessigsäure // Helv. Chim. Acta. 1971. Vol. 54. P. 135–153.
- 5. $Mioduski\ T.$, $Siekierski\ S.$ The application of the double-double effect to the determination of the lanthanide aquo-ion structure // J. Inorg. Nucl. Chem. 1975. Vol. 37. P. 1647–1651.
 - 6. Костромина Н. А. Комплексонаты редкоземельных элементов. М.: Наука, 1989. 219 с.
- 7. Кустов Е. Ф., Бондуркин Г. А., Муравьёв Э. Н., Орловский В. П. Электронные спектры соединений редкоземельных элементов. М.: Наука, 1981. 303 с.
- 8. Спицын В. И., Мартыненко Л. И. Координационная химия редкоземельных элементов. М.: Издво МГУ, 1979. 252 с.
- 9. Спицын В. И., Вохмин В. Г., Ионова Г. В. Влияние релятивистских поправок на эффекты внутрирядной периодичности // Журн. неорган. химии. 1984. Т. 29, № 9. С. 2179—2183.
- 10. Ионова Г. В., Вохмин В. Г., Спицын В. И. Закономерности изменения свойств лантанидов и актинидов. М.: Наука, 1990. 240 с.
- 11. Полуэктов Н. С., Тищенко М. А., Желтвай И. И. Изучение комплексообразования ионов редкоземельных элементов с дибензоилметаном и этилендиаминтетрауксусной или оксиэтилэтилендиаминтриуксусной кислотами в водно-ацетоновых растворах // Докл. АН СССР. 1974. Т. 219, № 2. С. 364—367.
- 12. Полуэктов Н. С., Мешкова С. Б., Коровин Ю. В., Оксиненко И. И. Корреляционный анализ в физико-химии соединений трёхвалентых ионов лантаноидов // Докл. АН СССР. 1982. Т. 266, № 5. С. 1157—1159.
- 13. Mешкова С. Б., Полуэктов Н. С., Топилова 3. М., Данилкович М. М. Гадолиниевый излом в ряду трёхвалентных лантаноидов // Координац. химия. 1986. Т. 12, вып. 4. С. 481–484.
- 14. Исмоилов И. Р., Ходжаев Ф. К., Джураев Т. Д., Бадалов А. Системный анализ термических характеристик лантаноидов // Вестн. Таджикского техн. ун-та. 2014. № 4 (28). С. 25–28.
- 15. $\mathit{Mupcaudos}$ У. М., $\mathit{\Gammaafypos}$ Б. А., $\mathit{Badanos}$ А. Борогидриды редкоземельных металлов с тетрадэффектом: проявление при определённых термодинамических характеристиках // Изв. АН РТ. 2014. № 2 (155). С. 19–25.
- 16. Гафуров Б. А., Мирсаидов И. У., Насруллоев Х., Мирсаидов У., Бадалов А. Термохимические характеристики борогидридных соединений лантаноидов // Журн. физ. химии. 2014. Т. 88, № 7–8. С. 1103—1107.
- 17. Общая химия / под ред. Е. М. Соколовской, Г. Д. Вовченко, Ю. Д. Третьякова. М.: Изд-во МГУ, 1975. 702 с.

- 18. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия: в 3 ч. М.: Мир, 1969. Ч. 3. 592 с.
- 19. Термические константы веществ: справочник: в 10 вып. / под ред. В. П. Глушко. М.: АН СССР, ВИНТИ, НВТ, 1975—1982.
- 20. Волков А. Н., Жарский И. М. Большой химический справочник. Минск: Современная школа, 2005. 608 с.
- 21. Карапетьянц М. Х., Карапетьянц М. Л. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. М.: Химия, 1968. 470 с.
- 22. Карапетьянц М. X. Методы сравнительного расчёта физико-химических свойств. М.: Наука, 1965. 403 с.
- 23. $Kupeee\,B.\,A.$ Методы практических расчётов в термодинамике химических реакций. М.: Химия, 1975. 536 с.
 - 24. NIST Chemistry WebBook. URL: http://webbook.nist.gov/

References

- 1. Sinha S. P. A systematic correlation of the properties of the f-transition metal ions. *Struct. Bonding*, 1976, vol. 30, pp. 1–64.
- 2. Schwarzenbach G., Gut R. Die komplexe der seltenen erdkationen und die gadoliniumecke. Helv. Chim. Acta, 1956, vol. 39, pp. 1589–1599.
- 3. Choppin G. R., Friedman H. G. Complexes of trivalent lanthanide ions III. Bidentate chelates. *Inorg. Chem.*, 1966, vol. 5 (9), pp. 1599–1603.
- 4. Geier G., Karlen U. Die koordinationszahl von lanthaniden: thermodynamic der Ln^{III}EDTA-mischkomplexe mit den anionen der 9-hydroxychinolin-5-sulfonsäure, iminodiessigsäure und nitrilotriessigsäure. *Helv. Chim. Acta*, 1971, vol. 54, pp. 135–153.
- 5. Mioduski T., Siekierski S. The application of the double-double effect to the determination of the lanthanide aquo-ion structure. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1975, vol. 37, pp. 1647–1651.
- 6. Kostromina N. A., Komplexonaty redkozemel'nykh elementov [Complexes of rare earth elements]. Moscow, Nauka Publ., 1989. 219 p. (In Russian)
- 7. Kustov E. F., Bandurkin G. A., Muravyov E. N., Orlovskiy V. P. Electronnye spektry soedineniy red-kozemel'nykh elementov [Electronic spectra of compounds of rare-earth elements]. Moscow, Nauka Publ., 1981. 303 p. (In Russian)
- 8. Spytzyn V. I., Martynenko L. I. Koordinazionnaya khimiya redkozemel'nykh elementov [Coordination chemistry of rare earth elements]. Moscow, MGU Publ., 1979. 252 p. (In Russian)
- 9. Spytzyn V. I., Vokhmin V. G., Ionova G. V. Vliyanie relyativstskikh popravok na effekty vnutriryadnoy periodichnosti [Influence of relativistic corrections on the effects of intracardial periodicity]. *Zhurn. neorgan. khimii* [Rus. J. Inorg. Chem.], 1984, vol. 29, no 9, pp. 2179–2183. (In Russian)
- 10. Ionova G. V., Vokhmin V. G., Spytzyn V. I. Zakonomernosti izmeneniya svoistv lantanidov i aktinidov [Regularities of changes in the properties of lanthanides and actinides]. Moscow, Nauka Publ., 1990. 240 p. (In Russian)
- 11. Poluektov N. S., Tischenko M. A., Zeltvay I. I. Izuchenie kompleksoobrazovaniya ionov red-kozemel'nykh elementov s dibenzoilmetanom i etilenlamintetrauksusnoy ili oksietiletilendiamintriuksusnoy kislotami v vodno-acetonovykh rastvorakh [The study of the complexation of rare earth ions with dibenzoylmethane and ethylenediaminetetraacetic or hydroxyethylethylenediamine triacetic acids in water-acetone solutions]. Dokl. AN SSSR. [Proc. USSR Academy of Sciences], 1974, vol. 219, no 2, pp. 364–367. (In Russian)
- 12. Poluektov N. S., Meshkova S. B., Korovin Yu. V., Oksinenko I. I. Correlyazionny analiz v phizikokhimii soedineniy trekhvalentnykh ionov lantanoidov [Correlation analysis in physicochemistry of compounds of trivalent lanthanide ions]. *Dokl. AN SSSR.* [*Proc. USSR Academy of Sciences*], 1982, vol. 266, no 5, pp. 1157–1159. (In Russian)
- 13. Meshkova S. B., Poluektov N. S., Topilova Z. M., Danilkovich M. M. Gadolinievy izlom v ryadu trekhvalentnykh lantanoidov [Gadolinium fracture in a series of trivalent lanthanides]. *Koordinaz. khimiya* [Coordination chemistry], 1986, vol. 12, iss. 4, pp. 481–484. (In Russian)
- 14. Ismoilov I. R., Khodzhaev F. K., Dzhuraev T. D., Badalov A. Sistemniy analiz termicheskikh kharakteristik lantanoidov [System analysis of the thermal characteristics of lanthanides]. *Vestn. Tadzhikskogo tekhn. un-ta* [Bull. Tajik technical university], 2014. no 4 (28), pp. 25–28. (In Russian)
- 15. Mirsaidov U. M., Gafurov B. A., Badalov A. Borogidridy redkozemel'nykh metallov s tetrad-effektom: proyavlenie pri opredelennykh termodinamicheskikh kharakteristikakh [Borides of rare-earth metals with tetrad-effect: manifestation under certain thermodynamic characteristics]. *Izv. AN RT [Bull. Academy of Sciences of the Republic of Tajikistan*], 2014, no 2 (155), pp. 19–25. (In Russian)

- 16. Gafurov B. A., Mirsaidov U. M., Nasrulloev Kh., Mirsaidov I. U., Badalov A. Termokhimicheskie kharakteristiki borogidridnykh coedineniy lantanidov [Thermochemical characteristics of borohydride lantanide compounds]. *Zhurn. fiz. khimii* [Rus. J. Phys. Chem. (A)], 2014, vol. 88, no 7–8, pp. 1103–1107. (In Russian)
- 17. Obschaya khimiya [General chemistry]. Eds E. M. Sokolovskaia, G. D. Vovchenko, Iu. D. Tret'iakov. Moscow, MGU Publ., 1975. 702 p. (In Russian)
- 18. Kotton F., Wilkinson J. Sovremennaya neorganichskaya khimiya [Modern inorganic chemistry]: in 3 parts. Moscow, Mir Publ., 1969, part 3. 592 p. (In Russian)
- 19. Termicheskie konsnanty veschestv: spravochnik: v 10 vyp. [Thermal constants of substances. Handbook in ten issues]. Ed. by V.P. Glushko. Moscow, AN SSSR/VINITI, 1975–1982. (In Russian)
- 20. Volkov A. N., Zharskii I. M. Bol'shoy khimicheskiy spravochnik [Great chemical reference book]. Minsk, Sovremennaya shkola, 2005. 608 p. (In Russian)
- 21. Karapet'yanz M. Kh., Karapet'yanz M. L. Osnovnye termodinamicheskie konstanty neorganicheskikh i organicheskikh veschestv [Basic thermodynamic constants of inorganic and organic substances]. Moscow, Khimiia Publ., 1968. 470 p. (In Russian)
- 22. Karapet'yanz M. Kh. Metody sravnitel'nogo rascheta phiziko-khimicheskikh svoystv [Methods of comparative calculation of physical and chemical properties]. Moscow, Nauka Publ., 1965. 403 p. (In Russian)
- 23. Kireev V. A. Metody praktichekikh raschetov v termodinamike khimicheskikh reakziy [Methods of practical calculations in the thermodynamics of chemical reactions]. Moscow, Khimiia Publ., 1975. 536 p. (In Russian)
 - 24. NIST Chemistry WebBook. Avialable at: http://webbook.nist.gov/

Статья поступила в редакцию 26 октября 2016 г.

Контактная информация

Насриддинов Субхиддин Камарович — e-mail: subhiddin@mail.ru Бадалов Абдулхайр Бадалович — профессор

 $Nasriddinov\ Subhiddin\ Kamarovich\ —$ e-mail: subhiddin@mail.ru $Badalov\ Abdulhayr\ Badalovich\ —$ Professor