

Analyse thermodynamique des terres rares et leurs alliages REIn₃

^aV.P. Vassiliev, ^bA.F. Taldrik, ^cB. Legendre

^a Laboratoire de Thermodynamique Chimique, Faculté de Chimie, Université Lomonossov, Moscou 119992, Russie. E-mail: vas@td.chem.msu.ru ^b Institut des Alliages Solides, Moscou.

^c Laboratoire de Chimie Physique Minérale et Bioinorganique, EA 401, Faculté de Pharmacie, Université de Paris XI, ⁵ rue J.-B. Clément, F-92296, Châtenay-Malabry, France.

Abstract

L'analyse thermodynamique des terres rares et leurs alliages avec l'indium est réalisée à l'aide des méthodes corrélatives pour les phases isostructurales RE et REIn₃. La méthode corrélative proposée de l'estimation des propriétés physico-chimique convient pour toutes les phases isostructurales RE avec d'autres éléments.

Les valeurs des grandeurs thermodynamiques calculées sont recommandées pour les « hand books » destinés aux métallurgistes.

Keywords : Thermodynamic properties, RE pure, alloys REIn₃.

Introduction

Une étude plus approfondie de la loi périodique consiste à interpréter et généraliser la base des données sur les structures et les propriétés des phases simples et complexes. Dans ce travail nous avons étudié des exemples de corrélations entre des analyses thermodynamiques et physico-chimique. Certaines propriétés thermodynamiques ont été étudiées par l'un des auteurs [1].

La meilleure corrélation du type 'propriété thermodynamiques -propriété physiques' est donnée par les relations entre l'enthalpie de formation, l'enthalpie libre et l'entropie standard, les enthalpies de transformations de phases, largeur de la zone interdite etc. d'une part et, d'autre part des propriétés comme le numéro atomique de l'élément, la masse moléculaire, la plus courte distance entre les atomes A et B dans la maille cristalline, la température de fusion du composé défini A_nB_m. Nous pouvons considérer le premier groupe des propriétés comme une fonction et celles du deuxième groupe comme un argument. Une étude expérimentale du premier groupe demande beaucoup de moyens matériels, tandis que les propriétés du deuxième groupe sont bien connues ou assez standardisées.

Donc, les méthodes corrélatives et celles de l'évaluation comparatives sont nécessaires lors de l'analyse des propriétés thermodynamiques et physico-chimiques des phases isostructurales, y compris les méthodes d'optimisation des diagrammes de phases. Une telle analyse permet aussi la planification des expériences et elle peut attirer l'attention sur les désaccords entre différentes données. Par exemple, l'utilisation de données d'optimisation peu fiables pour les systèmes binaires Ga-As, Ga-P et Ga-Sb [2] conduit à des descriptions incorrectes des systèmes ternaires Ga-In-P, Ga-As-P et Ga-P-Sb [3].

L'analyse critique des données expérimentales et de celles issues du calcul concernant les fonctions thermodynamiques des phases intermédiaires a permis d'établir la conformité pour des phases de même type pour les systèmes A^{III}-B^V, A^{II}-B^{VI}, A^{III}-B^{VI}, RE-Me (Me = In, Pb, Sb et d'autres éléments), le coefficient de corrélation est de 0.99 selon les critères cristallographiques. Cela permet de l'obtenir des données thermodynamiques avec un haut degré de fiabilité et d'évaluer les propriétés physico-chimiques des phases qui n'ont pas été mesurées.

Autrement dit, l'état actuel de la science nécessite de réaliser une optimisation de tout un ensemble de données pour parvenir à une cohérence des systèmes

étudiés, dans le cadre d'un modèle thermodynamique unique.

Nous allons aborder quelques exemples qui illustrent la conformité avec la loi périodique.

1. Terres rares et leurs alliages

Une étude parfaite des propriétés physico-chimiques des terres rares et de leurs alliages avec d'autres éléments est rendue difficile pour les deux raisons suivantes :

1. une grande activité chimique des terres rares (RE) et de leurs alliages (réaction chimique avec l'air et l'humide surtout pour les éléments allant de La à Eu).

2. une pureté insuffisante des RE, qui se présentent parfois sous la forme de mélanges des différents RE.

Les RE de Gd à Lu sont plus stables chimiquement (ce qui facilite leur manipulation) et les méthodes de purification sont plus efficaces que pour les précédentes.

a. Terres rares premiers éléments allant de La à Eu.

Ces RE appartiennent au même groupe cristallographique (*P6₃/mmc*) sauf l'euporium (*Fm3m*). Si nous représentons les plus courtes distances entre les atomes RE de toute la série du groupe *P6₃/mmc* en fonction des numéraux atomiques (établies expérimentalement) (Fig.1) [4] nous voyons que la courbe $d_{RE-RE} = f(N)$, présente deux branches qui répondent aux équations suivantes :

$$d_{La-Gd} = 1.32238 - 0.0298946 \cdot N + 2.31471 \cdot 10^{-4} \cdot N^2 \quad (1)$$

$$d_{Gd-Lu} = 1.56745 - 0.0342554 \cdot N + 2.397 \cdot 10^{-4} \cdot N^2 \quad (2)$$

Il n'y a qu'Yb (N=70) qui présente une anomalie. La dispersion des données (surtout pour La, Eu et Lu) est liée, probablement, aux impuretés présentes dans les éléments. Une telle régularité se retrouve pour la masse volumique des RE en fonction du numéro atomique (Fig.2) sauf pour Eu et Yb.

Un autre exemple concerne les entropies standard des RE (Fig.3). La relation entre les entropies S_{298}^0 en fonction du numéro atomique des RE montre également deux branches indépendantes. Elles sont établies à partir des références [5, 6] et de résultats calorimétriques expérimentaux obtenus pour les éléments ayant subi une distillation et présentant une haute pureté : Pr, Er et Tm [7-9]. Si la branche qui concerne des 'métaux lourds' de Gd à Lu (y compris

Yb) est assez correctement définie, l'autre branche des 'métaux légers' de La à Eu présente des résultats très dispersés, ce qui tend à confirmer les problèmes mentionnés plus haut.

$$S_{298}^o (\text{La-Gd}) = -3902 + 130.122 \cdot N - 1.06379 \cdot N^2 (\pm 2 \text{ J/mol K pour La-Pr et } \pm 4 \text{ J/mol K pour Nd-Eu}) \quad (3)$$

$$S_{298}^o (\text{Gd-Lu}) = 29065.2 - 1378.55 \cdot N + 21.7754 \cdot N^2 - 0.114294 \cdot N^3 (\pm 1 \text{ J/mol K}) \quad (4)$$

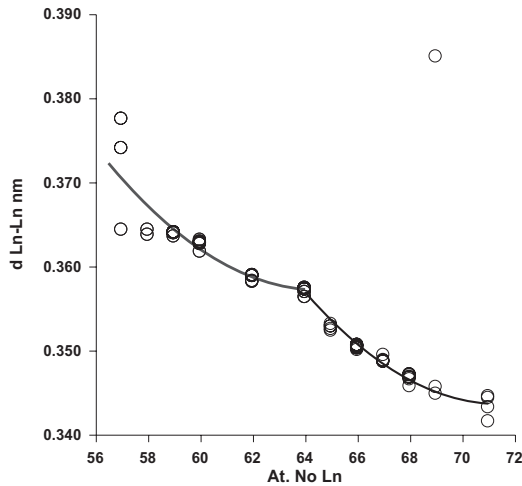


Fig.1. Plus courtes distances entre les atomes des RE purs en fonction de leurs numéros atomiques

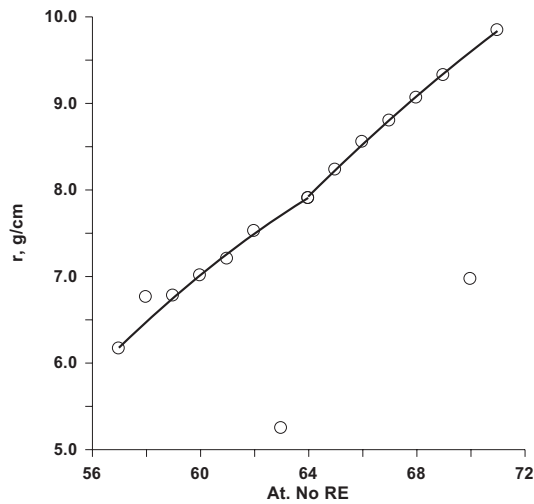


Fig.2. Masse volumique des RE en fonction des numéros atomique.

$$\rho(N)\text{La-Gd} = -36.457 + 1.1935 \cdot N - 7.8186 \cdot 10^{-3} \cdot N^2 \text{ (g/cm}^3\text{)} \quad (5)$$

$$\rho(N)\text{Gd-Lu} = -33.586 + 0.9866 \cdot N - 5.2840 \cdot 10^{-3} \cdot N^2 \text{ (g/cm}^3\text{)} \quad (6)$$

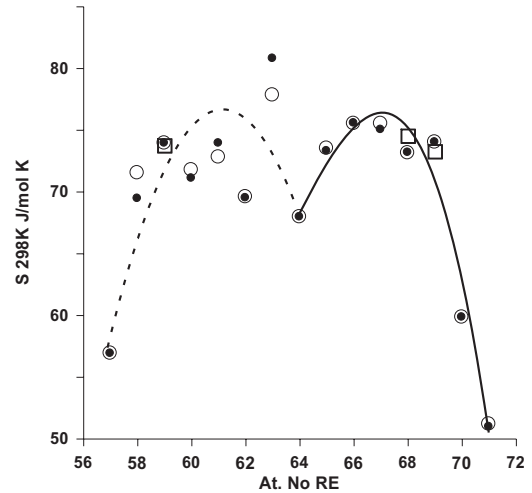


Fig. 3. Entropies S_{298}^0 des RE en fonction de leurs numéros atomiques \circ - [5], \bullet - [6], \square - [7-9]

b. Alliages à base de terres rares.

Les alliages des terres rares avec d'autres éléments du tableau périodique forment une grande série de phases isostructurales. Si nous prenons les alliages des systèmes RE-In nous pouvons noter qu'il existe 6 types de phases isostructurales en fonction de la composition Fig.4.

c. Phases REIn₃.

Prenons à titre d'exemple les phases REIn₃. Elles présentent toutes une fusion congruente à l'exception de YbIn₃ qui se décompose selon une réaction péritectique [4], les calculs sont basés sur Re.₂₅In.₇₅.

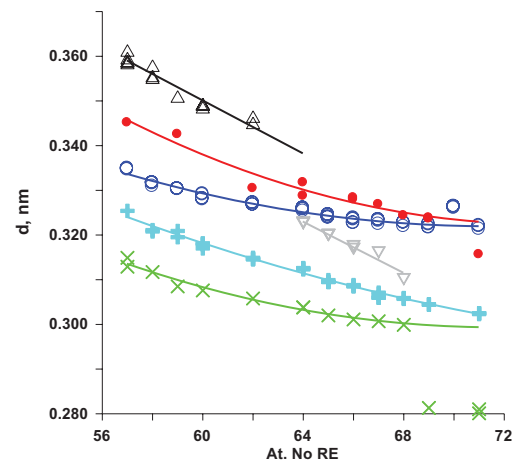


Fig.4. Plus courtes distances expérimentales entre des atomes des RE et In en fonction des numéros atomiques dans les alliages REIn₃ [4] pour six types des phases des systèmes RE-In: \circ - 1:3 (type Cu₃Au), \times - 3:5 (type Pu₃Pd₅), \bullet - 1:1 (type CsCl), $+$ - 2:1 (type Ni₂In), Δ - 3:1 (type Cu₃Au), ∇ - 5:3 type W₅Si₃. Les systèmes Eu-In et Yb-In n'entrent pas dans cette classification. Les phases LuIn (type CuAu), Tm₃In₅ et Lu₃In₅ (type Tm₃Ga₅) ont leurs propres structures.

Sur la figure 5 nous présentons les plus courtes distances entre atomes de RE et In [4], en fonction des numéros atomiques.

L'ensemble de ces valeurs peut être traité, soit par deux polynômes (7) et (8) soit par un seul (9), les valeurs marquées par un triangle ne sont pas retenues pour les calculs. Nous observons une affinité 'génétique' des propriétés physico-chimiques entre les métaux RE purs et leurs alliages avec d'autres éléments.

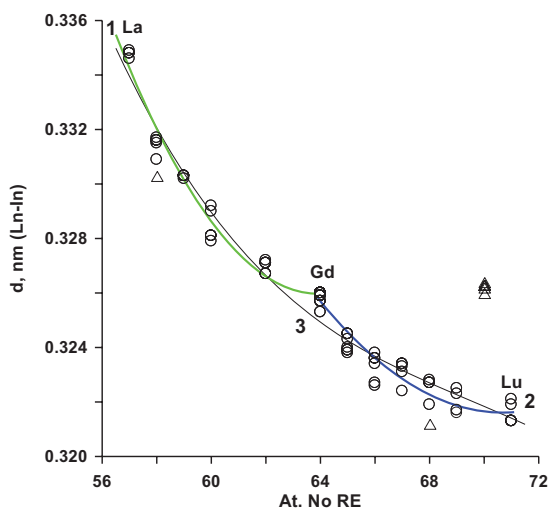


Fig.5. Plus courtes distances expérimentales entre atomes de RE et In en fonction des numéros atomiques dans les alliages REIn₃ [4].

Courbe 1 : $d(N) \text{ La-Gd} = 1.03279 - 0.0221179 \cdot N + 1.73029 \cdot 10^{-4} \cdot N^2$ (7)

Courbe 2 : $d(N) \text{ Gd-Lu} = 0.77749 - 0.012899 \cdot N + 9.1214 \cdot 10^{-5} \cdot N^2$ (8)

Courbe 3 : $d(N) \text{ La-Lu} = 1.49878 - 0.049819 \cdot N + 7.13552 \cdot 10^{-4} \cdot N^2 - 3.42453 \cdot 10^{-6} \cdot N^3$ (9)

d. Propriétés thermodynamiques des phases REIn₃.

Les propriétés thermodynamiques des alliages RE-In sont étudiées à l'aide des méthodes calorimétriques et potentiométriques, elles sont présentées dans le Tableau 1. Les enthalpies de formation de ces phases sont obtenues par deux méthodes : calorimétrie (à 298K) et potentiométrie (à 775K), nous pouvons donc déduire ΔC_p pour toutes les phases:

$$\Delta C_p(N) = (\Delta_f H_{775}^o(N) - \Delta_f H_{298}^o(N)) / (775 - 298)$$

La température de 775K est retenue comme valeur moyenne pour toutes les mesures potentiométriques entre 640-910K. Si ces mesures sont réalisées à une température supérieure à 910K, elles sont moins précises par suite des réactions d'échanges qui se produisent dans les piles [34]. Pour toutes les mesures, nous avons déterminé (ΔG(T, N), ΔH(T, N), ΔS(T, N), ΔC_p(N, T=const.) des phases REIn₃ sous forme d'un polynôme du troisième degré avec T - température en K et N - numéros atomiques de RE.

Les descriptions de ces fonctions avec une approximation linéaire [35] ou avec un polynôme du deuxième degré donnent des erreurs plus grandes que pour un polynôme du troisième degré.

Les équations (10-16) donnent les valeurs thermodynamiques calculées (Tableau 1).

$$\Delta_f G_{298} = -51.33 - 15.70n + 70.37n^2 - 36.48n^3 \quad (10)$$

$$\Delta_f G_{775} = -45.42 + 0.97n + 10.66n^2 + 4.05n^3 \quad (11)$$

$$\Delta_f H_{298} = -54.98 - 19.47n + 97.46n^2 - 58.12n^3 \quad (12)$$

$$\Delta_f H_{775} = -55.10 - 38.69n + 127.02n^2 - 68.78n^3 \quad (13)$$

$$\Delta_f S_{298} = -12.25 - 12.67n + 90.92n^2 - 72.61n^3 \quad (14)$$

$$\Delta_f S_{775} = -12.49 - 51.18n + 150.14n^2 - 93.98n^3 \quad (15)$$

$$\Delta C_p = -0.25 - 40.30n + 61.96n^2 - 22.35n^3 \quad (16)$$

Nous avons utilisé un facteur normé $n = (N - 57) / 14$

Les fonctions (calculées) Δ_fG = f(T, N), Δ_fH = f(T, N), Δ_fS = f(T, N) et ΔC_p = f(N, T=Cte) sont présentées sur les Fig. 6-9.

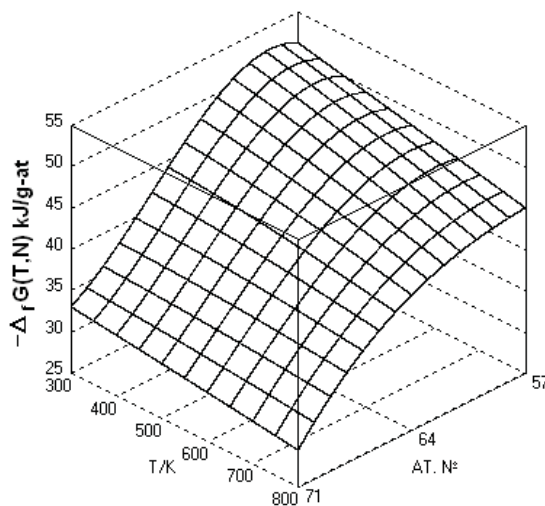


Fig.6. L'enthalpie libre Δ_fG = f(T, N) REIn₃

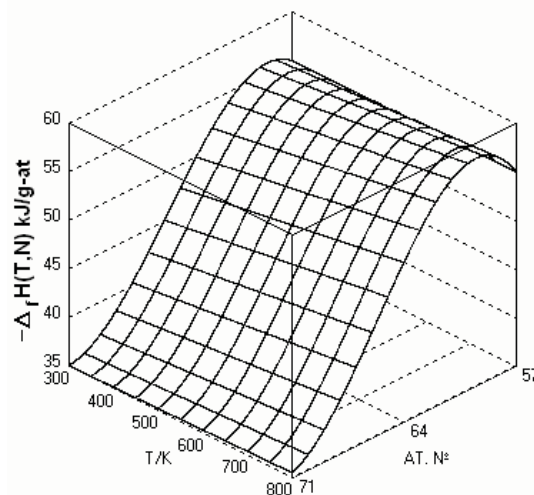


Fig.7. L'enthalpie Δ_fH = f(T, N) (calc) REIn₃

Tableau.1 . Propriétés thermodynamiques des phases Ln ₂₅ In ₇₅										
Ln	At. No	$-\Delta_f H^\circ_{\text{exp}}$ kJ/mol	T,K	$-\Delta_f G^\circ_{775}$ exp kJ/mol	$-\Delta_f S^\circ_{775}$ exp J/mol K	Reference, méthode	$-\Delta_f H^\circ_T$ calc. kJ/mol	$-\Delta_f G^\circ_T$ calc. kJ/mol	$-\Delta_f S^\circ_T$ calc. J/mol K	S°_{298} calc J/mol K
La	57	52.2 ± 3	298	-	-	[10] calor.	55.0±3 ' 55.1±3''	51.3±2 ' 45.4±1''	12.3±3 ' 12.5±2''	45.6 48.9 [5]
		58.6 ± 4	300	-	-	[11] calor.				
		69.9 ± 3	298	-	-	[14] calor.				
		53.7 ± 3	725-975	45.16±1	11.0±5	[15] EMF				
		53.7 ± 3	298	-	-	[12] calor.				
		57.1	298	52.66	14.9	[13] optim.				
		57.1	775	45.56	14.9	[13] optim.				
Ce	58	50.1 ± 3	298	-	-	[10] calor.	55.9±3 ' 57.2±4''	52.1±2 ' 45.3±1''	12.7±3 ' 15.4±4''	47.2 51.8 [5]
		60.3 ± 3	725-975	45.29±1	22±6	[16] EMF				
Pr	59	55.8 ± 3	298	-	-	[10] calor.	55.9±3 ' 58.2±2''	52.2±2 ' 45.1±1''	12.4±3 ' 17.0±2''	48.9
		65.3 ± 3	298	-	-	[19] calor.				
		57.9 ± 1	725-975	45.28±1	16.3±3	[17] EMF				
		58.2 ± 1	648-973	45.26±1	16.1±3	[29] EMF				
Nd	60	54.5 ± 3	298	-	-	[10] calor.	55.3±3 ' 58.2±2''	51.8±2 ' 44.7±1''	11.5±3 ' 17.5±2''	50.6
		58.5 ± 2	725-975	44.77±1	17.6±3	[18] EMF				
		58.5 ± 2	678-973	44.7±1	14.7±3	[21] EMF				
Pm	61	-	-	-	-	-	53.9±3 ' 57.4±3''	50.9±2 ' 44.2±1''	10.1±3 ' 17.0±3''	52.4
Sm	62	49.8 ± 3	298	-	-	[10] calor.	52.1±3 ' 55.8±3''	49.6±2 ' 43.5±1''	8.5±3 ' 15.9±3''	53.8
Gd	64	50.63 ± 1.2	640-823	41.5±0.5	11.8±1	[22] EMF	47.6 ± 2 ' 51.3±2''	46.1 ± 1 ' 41.8±0.5''	4.9±3 ' 12.3±2''	55.5
		45.7 ± 3	298	-	-	[10] calor.				
		46.93 ± 2	673-823	41.40±1	7.2±5	[27] EMF				
Tb	65	49.93 ± 0.5	643-793	41.17±0.5	10.4±3	[22] EMF	45.1±2 ' 48.6±2''	44.1±1 ' 40.6±1''	3.4±3 ' 10.2±2''	58.0
		44.6 ± 2.5	298	-	-	[10] calor.				
		48.5 ± 1	673-873	41.36±0.5	9.3±3	[28] EMF				
Dy	66	44.8 ± 3	298	-	-	[10] calor.	42.7 ± 3 ' 45.8±2''	42.0±1 ' 39.3±1''	2.1±4 ' 8.3±3''	60.0
		44.2 ± 3	640-900	35.8±1	10.8±5	[30] EMF				
Ho	67	40.6 ± 2.5	298	-	-	[10] calor.	40.3 ± 2 ' 43.0±2''	39.9±1 ' 37.8±1''	1.4±4 ' 6.7±4''	61.0
		45.9 ± 1.5	670-950	37.33±1	11.0±5	[31] EMF				
Er	68	41.17 ± 1.1	644-804	36.25±0.5	6.4±2	[24] EMF	38.3±2 ' 40.5±2''	37.9±1 ' 36.1±0.5''	1.3±2 ' 5.6±2''	60.8
		38.9 ± 2.5	298	-	-	[10] calor.				
		39.83 ± 2.5	673-873	36.4±0.5	4.4±3	[27] EMF				
		41.23 ± 2.5	673-755	36.1±0.5	6.6±2	[32] EMF				
		39.0 ± 1	675-925	36.1±0.5	4.5±3	[33] EMF				
Tm	69	36.5 ± 2	298	-	-	[10] calor.	36.7±2 ' 38.3±3''	36.1±1 ' 34.2±1''	2.0±2 ' 5.2±2''	59.1
Yb	70	39.7 ± 2.5	298	-	-	[10] calor.	-	-	-	-
Lu	71	36.37 ± 0.5	643-810	31.05±0.5	6.9±2	[25,26] EMF	35.1±2 ' 35.6±1''	33.1±1 ' 29.7±1''	6.6±2 ' 7.5±2''	49.4
		34.7 ± 2	298	-	-	[10] calor.				
		35.3 ± 1	675-925	28.9±1	8.3±3	[33] EMF				
		31.4 ± 2	674-873	28.6±2	3.2±4	[29] EMF				

Remarque : Les valeurs expérimentales avec les chiffres gras ont un poids compris entre 0,9 et 1, non gras entre 0.3 et 0.8, en italique –moins 0.3. Valeurs calculées : (') à 298 K, (") à 775 K.
 On a utilisé pour le calcul des S°_{298} (La₂₅In₇₅) les équations (3) et (4) qui correspondent à S°_{298} (RE), les valeurs $\Delta_f S^\circ_{298}$ (LaIn₃) sont prises du Tableau1 et S°_{298} (In) = 57.82 J/mol K de [5].
 La température de 775K est retenue comme valeur moyenne pour toutes les mesures potentiométriques.

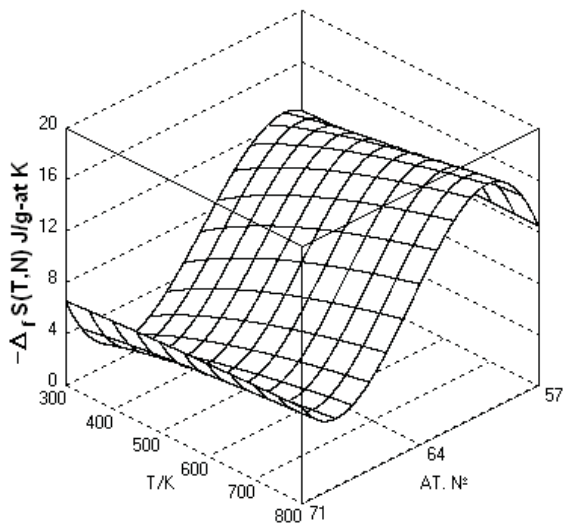


Fig.8. L'entropie $\Delta_r S = f(T, N)$ REIn₃

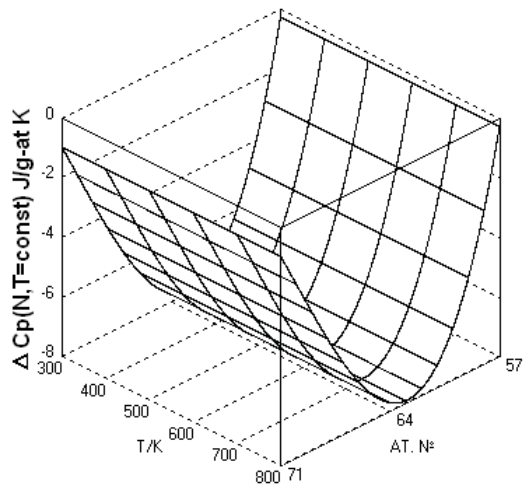


Fig.9. $\Delta C_p = f(N)$ REIn₃

1. Conclusion :

1. A l'heure actuelle les méthodes de calculs thermodynamiques nécessitent de réaliser une optimisation de tout un ensemble de données pour chaque système afin de parvenir à une auto cohérence dans le cadre d'un model thermodynamique unique.

2. La méthode corrélatrice proposée qui est basée sur l'estimation des propriétés physico-chimique, convient pour toutes les phases isostructurales avec d'autres éléments.

3. Les valeurs thermodynamiques calculées sont recommandées pour les « handbooks » destinés aux métallurgistes.

4. Nous recommandons de remesurer S_{298}^0 , avec des RE de haute pureté pour La, Ce, Nd, Sm. Les phases REIn₃ pour des métaux de RE légers s'oxydent au contact de l'air plus facilement que les métaux RE purs en donnant des oxydes de type RE₂O₃ et de l'indium libre. Les valeurs S_{298}^0 , citées dans [5] pour les phases

LaIn₃ et CeIn₃ peuvent être erronées par le fait que les échantillons qui ont été utilisées lors des mesures calorimétriques pouvaient contenir des oxydes La₂O₃, Ce₂O₃; ($S_{298}^0(\text{La}_{0.25}\text{O}_{0.75}) = 127.32 \text{ J/mol K}$).

Références.

[1] Vassiliev V.P. "Propriétés thermodynamique et équilibre entre phases des certains systèmes semi-conducteurs et ceux métalliques" Thèse du docteur d'état. Moscou.2007. 350 P.

[2] Ansara I., Chatillon C., Lukas H.L., Nishizawa T., Ohtani H., Ishida K., Hillert M., Sundman B., Argent B.B., Watson A., Chart T.G. and Anderson T. A binary data base for III-V compounds semiconductor systems // Calphad. 1994. V.18. №2. P.177-222.

[3] Li Ch., Li J.-B., Du Z., Zhang W. Thermodynamic assessment of the Ga-In-P system J. Phase Equilibria. 2000. V.21. No 4. P.357-363.

[4] Pauling File Binaries Edition. 2002.

[5] Gluchko V.P. Handbook "Thermic constancies of the substances" Edition VINITI. 1978.V.8.

[6] SGTE DATA for pur elements. CALPHAD 1991. V.15. P.317-430.

[7] Berezovski G.A., Burkhanov G.S., Kolchugina N.B., Paukov I.E., Tagaev A.B., Chistyakov O.D. Heat Capacity of praseodymium in a temperature range of 5.6-314 K. // Rus. J. Phys.Chem.1990. V. 64. No.10. P. 2636-2640.

[8] Berezovski G.A., Burkhanov G.S., Ilyasov S.Sh, Kolchugina N.B., Chistyakov O.D., Paukov I.E., Tagaev A.B. Heat Capacity of Thulium in a temperature range of 8-325 K // Rus. J. Phys.Chem.1991. V. 65. No.6. P. 1698-1703.

[9] Berezovski G.A. Boyarski L.A., Burhhanov G.S., Kazakov A.M., Kolchugina N.B., Paukov I.E., Chistyakov O.D. Heat Capacity of Erbium in a temperature range of 5-300 K. // Rus. J. Phys.Chem.1993. V. 67. No.11. P.2153-2156.

[10] Palenzona A., Cirafici S. Dynamic differential calorimetry of intermetallic compounds // Thermochim. Acta. 1974. V.9. P. 419-425.

[11] Borsese A., Galabretta A., Delfino S., Ferro R. Measurements of heats of formation in the lanthanum-indium system//J.Less-Common Metals.1977.V.51.P.45-49.

[12] Meschel S.V., Kleppa O.J. Standard enthalpies of formation of some metal indium compounds by direct synthesis calorimetry // J.Alloys Comp. 2002. V.333.P.91-98.

[13] Ying Wei, Xuping Su, Fucheng Yin, Zhi Li, Xianping Wu, Chuntao Chen. Thermodynamic assessment of the La-In system // J. Alloys Comp. 2002.V.333.P.118-121.

[14] Novozhenov V.A. Physicochemical Study of La-In and La-Ga alloys // Scientific and practical conference

«Young scientists and experts of Tomsk region in the ninth five-years period». Theses of reports. - Section chemistry. Tomsk. 1975. P.70-72.

[15] Degtjar V. A, Vnuchkova L. A., Bayanov A.P., Serebrennikov V.V. // Thermodynamics of systems La-In and La-Tl // Izv.AN SSSR.Metals.971.No4.P.149-153.

[16] Degtjar V. A.; Vnuchkova L. A, Bayanov A.P., Serebrennikov V.V. Thermodynamic research of liquid Ce-In alloys // Rus. J. Phys.Chem.1971.V.45.No 6. P.1594.

[17] Degtjar V. A, Bayanov A.P., Vnuchkova L. A, Serebrennikov V.V. Thermodynamics of liquid Pr-In alloys // Rus. J. Phys.Chem.. 1971. T.45. No 7. P.1816-1818.

[18] Degtjar V.A, Bayanov A.P., Serebrennikov V.V. Thermodynamics Interaction of Neodymium with Indium // Works of Tomsk university.1971.V.204. P.401-402.

[19] Serebrennikov V., Novozhenov V.A, Shkolnikova T.M. Enthalpies of formation Pr-In alloys // Rus. J. Phys.Chem.1977.V.50.No9.P2401-2402.

[20] Kober V. I, Nichkov I. F, Raspopin S. P, Kuzminykh V.M. Thermodynamic properties of the saturated solutions of praseodymium with low-melting metals // Thermodynamics of the metal systems. Alma-Ata. Publishing house "Science" 1979.P.67-71.

[21] Kober V. I, Nichkov I. F, Raspopin S. P, Kuzminykh V.M. Thermodynamic properties of the saturated solutions of praseodymium with low-melting metals // Thermodynamics of the metal systems. Alma-Ata. Publishing house "Science" 1979. P.72-76.

[22] Vassiliev V.P., Vu Dinh Khue. Thermodynamic properties of the system Gd-In in the region up to 50 at% Gd // Izv.AN SSSR. Neorg.Material. 1985.V.21. No7. P.1144-1149.

[23] Vassiliev V.P., Khramstova L.A., Morozova V.V. Thermodynamic properties of intermetallic phases in the terbium-indium system in the range up to 50 atomic percentage of terbium // Vest.Mosk.Univ.Ser.2,Chim., 1986, v.27, (1), p.38-42.

[24] Vassiliev V.P., Vu Dinh Khue, Gerassimov Ja.I. Thermodynamic properties of the intermetallic $\text{ErIn}_{2.5}$ and ErIn phases in the system erbium-indium. // Vest. Mosk. Univ. Ser.2. Chem. 1982. V.23.No 1.P.17-22.

[25] Vu Dinh Khue, Vassiliev V.P., Gerassimov Ja.I. Thermodynamic properties Lu_2In_5 and LuIn . // Dokl.AN SSSR. 1982. V.269. No1. P.123-128.

[26] Vassiliev V.P., Vu Dinh Khue, Gerassimov Ja.I. A study of phase equilibrium and thermodynamic properties of alloys in the system lutecium-indium at the temperatures to 800K // J.Phys.Chem., 1985, V.59. No 11. P.2694-2699.

[27] Bayanov A.P., Afanasiev J.A, Pogorelaya N.M. Thermodynamic Study of the Gadolinium and Erbium compounds with Indium by EMF method // Rus. J. Phys. Chem. 1973. V.47. P. 2105-2107.

[28] Bayanov A.P., Ganchenko E. N, Afanasiev J.A. Thermodynamic Study of the Terbium alloys with Indium and Lead by EMF method // J. Phys. Chem. 1976. V.50. No 9. P.2381-2382.

[29] Bayanov A.P, Ganchenko E.H, Afanasiev J.A, Parhomenko T.A, Soboleva N.A. Study of the Thermodynamic properties LuIn_3 by EMF method // Rus. J. Phys. Chem. 1975. T.49. Вып.2. S.202-203.

[30] Yamshchikov L.F., Lebedev V.A, Sattarov F. N, Kurochkin S.V. Thermodynamic properties of the liquid dysprosium alloys with low-melting elements // X All-Union conference. «Problems of the calorimetry and chemical thermodynamics». Theses of reports V. 2. Chernogolovka. 1984. P. 521-523.

[31] Yamshchikov L.F., Lebedev V.A, Raspopin S.P., Raspopin S.P, Arhipov P.A Thermodynamic properties of liquid Holmium alloys with low-melting elements // V All-Union meeting on thermodynamics of metal alloys. Theses of reports. M. 1985. P.14-18.

[32] Yamshchikov L.F., Lebedev V.A, Nichkov I.F., Raspopin S.P., Karmanov Thermodynamics Properties of liquid erbium alloys with low-melting elements // Thermodynamics of metal systems. Alma-Ata, Publishing house "Science" 1979. P.181-185.

[33] Vdovkina S.P. Thermodynamic properties of erbium - indium and lutecium - indium alloys. Materials of regional scientific and practical conference «Young scientists and experts to a national economy» Tomsk. 1977. V.1. P.4-6.

[34] Vassiliev V. Problèmes expérimentaux de la méthode potentiométrique avec l'électrolyte liquide lors de l'étude des alliages métalliques et semi-conducteurs // J. Phys. IV France 2004. V.113.P.91-95.

[35] Vassiliev V.P. On some particularities of phase diagrams and enthalpies of formation of intermediate phases in systems lanthanide-indium in the region of 0-50 at% of Ln // Vest. Mosk. Univ. Ser.2.Chem. 1989. V.30. No 2. P.115-121.