

УДК 541,121:536.7

ВЗАИМОСОГЛАСОВАННЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИОДИДОВ АЛЮМИНИЯ

А. Д. Русин

(кафедра физической химии)

Литературные данные по давлению ненасыщенного и насыщенного пара Al_3 рассчитаны по II и III законам термодинамики традиционными методами и минимизацией дисперсии адекватности давления пара. Уточнены энтальпия равновесия димер-мономер ($\Delta H(298,15\text{ K}) = 26118$ кал/моль), энтальпии испарения мономера ($\Delta H(461,47\text{ K}) = 21766$ кал/моль), димера ($\Delta H(461,47\text{ K}) = 18077$ кал/моль) и энтальпия плавления – $\Delta H_m = 4313$ кал/моль.

Давление насыщенного и ненасыщенного пара, а также энтальпия плавления Al_3 измерены в [1, 2]. По результатам этих работ приняты термодинамические характеристики иодидов алюминия в современных справочниках [3, 4]. Однако приведенная в [3, 4] совокупность термодинамических свойств $Al_3(k, ж)$, $Al_3(g)$, $Al_2I_6(g)$ не удовлетворяет экспериментальным данным [1] как по давлению ненасыщенного пара, так и по давлению насыщенного пара.

Расчет давления ненасыщенного пара в опытах [1] по термодинамическим данным из [3] приводит к величинам, отличающимся от экспериментальных давлений на 17 – 40 мм рт. ст., что в несколько раз выше возможной экспериментальной погрешности давления. Последняя не приведена в [1], но по разбросу точек вокруг сглаженных кривых зависимости $P(T)$ ее можно оценить в 3–5 мм рт. ст. Стандартное отклонение давления пара σ_p по всем опытам составляет 29 мм рт. ст.

$$\sigma_p = \sqrt{\Sigma(\Delta P_i)^2/f}, \quad (1)$$

где ΔP_i – разность между экспериментальным и вычисленным давлением пара в i -й температурной точке; f – число степеней свободы. В данном случае $f = n-1$, где n – число экспериментальных точек.

Расчет давления насыщенного пара через энтальпии испарения димера и мономера и термодинамические функции из [3] находится в еще более резком противоречии с опытом. Рассчитанные давления систематически завышены. При наименьшей температуре опыта (493,8 К) это различие мало и составляет 0,1 мм рт. ст. при общем давлении 10,5 мм рт. ст. При максимальной температуре (645,2 К) экспериментальное давление равно 645,2 мм рт. ст., а рассчитанное – 938,0 мм рт. ст.

Основная причина такого положения состоит в том, что при выборе рекомендуемых значений термодинамических свойств обычно отдельно анализируют термохимические данные и молекулярные постоянные и не проверяют, насколько полная система термодинамических свойств удовлетворяет имеющимся опытным данным. Это в полной мере относится к измерениям давления насыщенного и ненасыщенного пара от температуры. Кроме того, методы обработки экспериментальных данных по давлению пара, широко используемые как авторами ори-

гинальных работ, так и в справочных изданиях, могут приводить к смещенным оценкам термодинамических свойств. Поэтому в настоящей работе расчеты проводились как традиционными методами, так и на основе минимизации дисперсии адекватности σ_p^2 , где в общем случае $f = n - m$; m – число определяемых термодинамических параметров

Ненасыщенный пар

В первую очередь проведены расчеты опытов [1] по давлению ненасыщенного пара с тем, чтобы в дальнейшем использовать энтальпию равновесия (2) в расчетах сложных равновесий в насыщенном паре



Во всех расчетах, где это необходимо, использовали термодинамические функции из [3].

В [1] измерения давления пара выполнены в условиях температурного градиента вдоль реакционного объема. Учет температурного градиента сводился к оценке количества вещества во «вредном объеме», которое затем вычитали из общего количества вещества, введенного в реакционный сосуд. Поэтому авторы использовали в расчетах экспериментальное давление P_e , температуру основного реакционного объема T_B и количество миллимоль исходного Al_2I_6 в этом объеме. Для каждой температурной точки это количество было различным. Воспроизвести расчеты, выполненные в [1], не представляется возможным, поскольку там нет достаточных сведений о том, как определялось количество вещества во «вредном объеме». При таком методе учета градиента температуры нельзя использовать основное достоинство статического метода – условие постоянства объема реакционного сосуда. Ранее предложен общий метод учета температурного градиента в тензиметрических измерениях [5] при соблюдении условия постоянства объема. Однако этот метод можно использовать только для расчетов, связанных с минимизацией дисперсии адекватности давления σ_p^2 . Поэтому при расчетах традиционными методами среднюю температуру определяли без учета равновесия (2) во «вредном объеме» интегралом

$$T = 1 / \int_0^1 d\alpha / T(\alpha),$$

где $T(\alpha)$ – температура бесконечно тонкого слоя $d\alpha$ на границе объемной доли α реакционного сосуда. Интеграл вычисляли методом трапеций.

Расчеты проводили по следующим моделям.

Модель 1 (традиционная, III закон термодинамики)

Константу равновесия реакции (1) определяли в каждой температурной точке из системы уравнений равновесного состава газовой фазы

$$P_e = A(x_1 + x_2), \quad (3)$$

$$100 = 0,5 x_1 + x_2, \quad (4)$$

$$K = A x_1^2 / x_2, \quad (5)$$

$$A = \beta T / 100; \beta = nR/V,$$

где P_e – экспериментальное давление; x_1, x_2 – числа молей Al_3 и Al_2I_6 соответственно в расчете на 100 молей исходного Al_2I_6 ; K – константа равновесия реакции (2); A – переходный коэффициент от парциальных давлений к числу молей в выражении закона действующих масс; n – число молей исходного иодида в расчете на Al_2I_6 в полном объеме реакционного сосуда V ; R – газовая постоянная.

Состав пара вычисляли по уравнениям (3), (4), константу равновесия K – по уравнению (5), энтальпию реакции (2) – по уравнению

$$\Delta H(298) = T(\Delta G - R \ln K),$$

где ΔG – изменение свободной энергии Гиббса в реакции (2), $\Delta H(298)$ – энтальпия этой реакции при 298,15 К. Затем определяли среднее значение энтальпии по всем экспериментальным точкам и ее выборочную дисперсию.

Обычно на этом расчеты заканчивают и не проверяют, насколько это значение энтальпии удовлетворяет опыту. Ниже для всех моделей проводили расчет состава и суммарного давления по найденным значениям термодинамических свойств и по (1) определяли стандартное отклонение давления σ_p .

Модель 2 (традиционная, II закон термодинамики)

Состав пара и константу равновесия рассчитывали так же, как и по модели 1. Затем методом наименьших квадратов (МНК) определяли параметры линейной регрессии

$$\ln K = A + B/T \quad (6)$$

и соответственно энтропию и энтальпию реакции (2), которые отнесены к средней температуре опытов $T_c = 704,4$ К. Последнюю вычисляли усреднением обратных температур

$$T_c = n/\sum 1/T_i; \quad I = 1, 2, \dots, n,$$

где n – число экспериментальных точек.

Модель 3 (Минимизация σ_p^2 , III закон термодинамики)

Существует общий метод решения обратной равновесной задачи по тензиметрическим данным [6], с помощью которого можно исследовать различные гипотезы о составе пара и, в принципе, определить энтальпии всех независимых реакций. В настоящем случае имеется только одно независимое равновесие (2). Поэтому поступали

проще. Задавали различные значения $\Delta H(298)$. Для каждой температуры вычисляли константу равновесия K по термодинамическим функциям из [3]. По уравнениям (4), (5) вычисляли состав пара и по уравнению (3) – суммарное давление P_e и затем $\Delta P = P_e - P_c$ и σ_p . Строили зависимость σ_p^2 от ΔH , которая оказалась близка к параболической. Определяли ΔH , отвечающее минимуму σ_p^2 , и доверительные интервалы для ΔH по критерию Фишера при доверительной вероятности 0,95.

Модель 4 (Минимизация σ_p^2 , II закон термодинамики)

Задавали значения ΔS равновесия (2) с определенным шагом. Для заданного значения ΔS определяли ΔH минимизацией σ_p^2 . При этом константу равновесия рассчитывали по уравнению (6), где $A = \Delta S/R$ и $B = -\Delta H/R$. Одновременно при заданном ΔS определяли доверительные интервалы для ΔH . Тем самым осуществлялось построение доверительной области для векторов с координатами $\Delta H, \Delta S$.

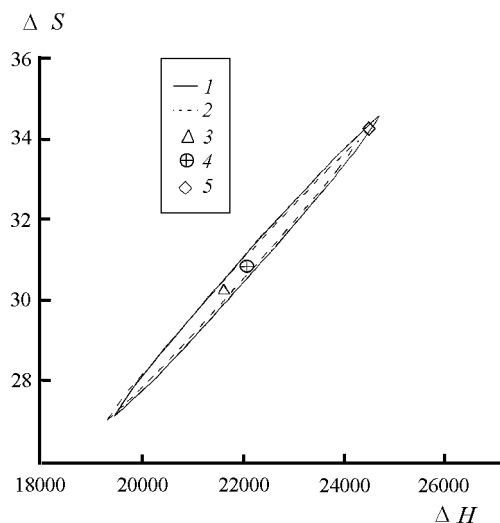
При расчетах по моделям 3, 4 температурный градиент учитывали по методике [5]. В каждой экспериментальной точке итерация по средней температуре продолжалась до тех пор, пока разность между двумя последовательными приближениями не превышала 0,01 К. Этого заведомо достаточно, если учесть, что погрешность измерения температуры основного объема в [1] составляла не менее 1 К.

В табл. 1 представлены результаты расчетов по всем моделям равновесия. Здесь и далее энтальпия выражена в кал/моль. Энтропия – в кал/моль·К, давление и σ_p – в мм рт. ст. Курсивом выделены энтальпии, пересчитанные к соответствующей температуре, и энтропии, рассчитанные по термодинамическим функциям из [3]. Результаты расчетов по моделям 1, 3 практически не отличаются друг от друга. Однако доверительный интервал для ΔH по модели 3 в 1,5 раза меньше, чем по модели 1. Кроме того, по модели 1 наблюдается определенная зависимость $\Delta H(298)$ от температуры. Так, при температурах 614–692 К средняя разность между $\Delta H(298)$ и значением ΔH в одной температурной точке составляет +130 кал/моль, а в интервале 720–842 К она равна –240 кал/моль.

Значения $\Delta S, \Delta H$ (модели 2, 4) сильно коррелированы. Коэффициенты корреляции в обоих случаях близки к 1 (–0,997). Поэтому доверительные интервалы $\Delta H, \Delta S$, вычисленные из дисперсионной матрицы модели, не имеют физического смысла, и для сравнения результатов расчетов по II и III законам термодинамики необходимо опре-

Т а б л и ц а 1

Модель	ΔH (298 К)	ΔH (704 К)	ΔS (704 К)	σ_p
1	26123±600	24484	34,271	7,0
2	23708	22069	30,853	4,5
3	26118±300	24479	34,271	6,7
4	23252	21613	30,244	4,0



Расчет по модели: 1 – 2, 2 – 4, 3 – 4, 4 – 2, 5 – 1, 3

делить положение точек, отвечающих расчету ΔH , ΔS по III закону, относительно доверительной области для ΔH , ΔS , построенной по результатам расчета по II закону. На рисунке приведены доверительные области для моделей 2, 4. На график также нанесена точка, отвечающая расчетам по моделям 1, 3 и точки, отвечающие минимуму по моделям 2 и 4. Доверительные области представляют собой узкие и глубокие овраги с крутыми склонами и почти плоским дном. Вследствие этого для определения сечения оврага при заданной доверительной вероятности (0,95) необходимо ограничиваться большим числом значащих цифр в величине ΔH при заданной ΔS . То же самое относится и к расчетам по III закону. Поэтому здесь и ниже значения ΔH , ΔS приводятся с заведомо большим числом значащих цифр.

Доверительные области для моделей 2, 4 почти полностью перекрыты, и результаты расчетов по ним незначительно отличаются друг от друга. Таким образом, различие между расчетами по традиционным моделям 1, 2 и по моделям 3, 4, основанным на минимизации σ_p^2 , незначительно. Результат расчетов по III закону попадает на самый край доверительной области для модели 2 и находится за ее пределами для модели 4, хотя и близко от нее. Поэтому на основании рис. нельзя однозначно судить о согласии расчетов по II и III законам термодинамики.

Совпадение результатов расчетов по традиционным моделям и моделям, основанным на минимизации дисперсии адекватности σ_p^2 , не означает, что традиционные методы предпочтительнее в силу своей простоты. Они могут использоваться только в тех ограниченных случаях, когда состав пара заведомо известен и известны термодинамические свойства всех независимых равновесий, кроме одного. В [7, 8] на конкретном примере показано, что обобщение этих методов на сложные равновесия в паре, когда неизвестны термодинамические свойства двух и более независимых равновесий, приводит к результатам, находящимся в резком противоречии с опытом.

Поскольку расчет по III закону естественным образом приводит к величине ΔH , согласованной с термодинами-

ческими функциями $Al_2I_6(g)$ и $AlI_3(g)$, то для дальнейших расчетов принята величина (модель 3)

$$\Delta H(298,15 \text{ K}) = 26118 \text{ кал/моль.}$$

Насыщенный пар

В насыщенном паре имеют место два независимых равновесия

$$AlI_3(ж) = AlI_3(g) + \Delta H_1, \quad (7)$$

$$2AlI_3(ж) = Al_2I_6(g) + \Delta H_2. \quad (8)$$

Во всех расчетах насыщенного пара энтальпии ΔH_1 , ΔH_2 отнесены к температуре плавления $T_m = 461,47 \text{ K}$ [3], и свободную энергию Гиббса отсчитывали от T_m .

Из трех равновесий (2), (7), (8) только два являются независимыми. Поэтому состояние системы с насыщенным паром можно описать либо уравнениями (7), (8), либо уравнением (2) и одним из уравнений (7), (8). В первом случае имеется возможность определения энтальпии реакции (2) независимо от результатов расчета давления ненасыщенного пара. Во втором случае получают значения ΔH_1 , ΔH_2 , согласованные с ΔH равновесия (2), рассчитанной по ненасыщенному пару. Исходя из этого расчеты давления насыщенного пара проводились по следующим моделям равновесия.

Модель 1 (традиционный подход. II закон)

В каждой экспериментальной точке рассчитывали парциальные давления мономера (P_1) и димера (P_2) по уравнениям

$$P_e = P_1 + P_2, \quad (9)$$

$$K = P_1^2 / P_2, \quad (10)$$

где P_e – экспериментальное давление, а константа равновесия K вычислялась по результатам расчетов ненасыщенного пара. Методом мнк определялись ΔH , ΔS равновесий (7), (8) по уравнениям вида (6), где вместо K фигурировали P_1 или P_2 . Значения ΔH_1 , ΔH_2 отнесены к средней температуре 580K, которая рассчитывалась, как указано выше для ненасыщенного пара, через усреднение обратных температур. Затем определялась энтальпия равновесия (2)

$$\Delta H(T_m) = 2\Delta H_1(T_m) - \Delta H_2(T_m) \quad (11)$$

и сравнивалась с величиной, найденной по давлению ненасыщенного пара. Расчет по этой модели является не вполне корректным, поскольку при вычислении константы равновесия в уравнении (10) уже используется энтальпия равновесия (2).

Модель 2 (традиционный подход, III закон)

Парциальные давления P_1 , P_2 рассчитывали по уравнениям (9), (10). Энтальпию испарения димера в каждой точке вычисляли по уравнению (12)

$$\Delta H_2(T_m) = T(\Delta G_2 - R \ln P_2), \quad (12)$$

где ΔG_2 – изменение свободной энергии Гиббса при испарении димера, отсчитанное от точки плавления. Энтальпию испарения мономера определяли затем через энталь-

пию реакции (2) при T_m и энтальпию испарения димера по уравнению (11).

Модель 3 (традиционный подход, III закон)

Состав пара и энтальпию испарения димера определяли так же, как и по модели 2, а энтальпию испарения мономера вычисляли по уравнению

$$\Delta H_1(T_m) = T(\Delta G_1 - R \ln P_1),$$

где ΔG_1 – изменение свободной энергии Гиббса при испарении мономера, отсчитанное от T_m . Энтальпия реакции (2), вычисленная по уравнению (11), не является независимой, поскольку при расчетах состава пара уже использованы значения ΔH из опытов по ненасыщенному пару. Однако сравнение этих двух величин позволяет судить о согласованности значений ΔH_1 , ΔH_2 и ΔH , определенных по этой модели.

Модель 4 (минимизация σ_p^2 , III закон)

Энтальпия равновесия (2) при T_m задана: $\Delta H(T_m) = 25456$ кал/моль. Для заданного значения ΔH_2 состав пара и расчетное давление P_c определяли из системы уравнений

$$P_2 = \exp(\Delta G_2 - \Delta H_2/T), \quad (13)$$

$$K = P_1^2 / P_2, \quad (14)$$

$$P_c = P_1 + P_2. \quad (15)$$

Затем вычисляли $\Delta P = P_c - P_c$ и σ_p^2 . По зависимости σ_p^2 от ΔH_2 определяли ΔH_2 , отвечающее минимуму σ_p^2 , и доверительные интервалы для ΔH_2 . Энтальпию равновесия (7) вычисляли по уравнению (11)

Т а б л и ц а 2

Модель	$\Delta H_1(T_m)$	$\Delta H_2(T_m)$	$\Delta H(T_m)$	σ_p
1	21711	17910	25512	5,0
2	22407	19359±270	25456	23,3
3	22407±130	19359±270	25456	23,9
4	22460	19464±55	25456	8,7
5	24298	19073	29523	4,0
6	21931	18407	25456	9,6

Т а б л и ц а 3

Модель	$\Delta H_1(T_m)$	$\Delta H_2(T_m)$	$\Delta H(T_m)$	σ_p
2	21759	18062±80	25456	4,8
3	21759±40	18062±80	25456	4,9
4	21766	18077±24	25456	3,8
5	21765	18078	25455	3,9
6	21369	17284	25456	4,0

Модель 5 (минимизация σ_p^2 , III закон)

В соответствии с уравнениями (7), (8) состав пара описывался уравнениями (13), (16)

$$P_1 = \exp(\Delta G_1 - \Delta H_1/T). \quad (16)$$

Задавали значение ΔH_1 с определенным шагом. Определяли ΔH_2 , отвечающее минимуму σ_p^2 , и доверительные интервалы для ΔH_2 . Таким образом были найдены ΔH_1 , ΔH_2 , отвечающие минимуму σ_p^2 , и построена доверительная область для ΔH_1 , ΔH_2 . По найденным значениям ΔH_1 , ΔH_2 вычислялась энтальпия равновесия (2) и сравнивалась с величиной, рассчитанной по ненасыщенному пару.

Модель 6 (минимизация σ_p^2 , II закон)

В общем случае можно рассматривать в качестве определяемых параметров ΔH и ΔS равновесий (7), (8). Однако трехмерные сечения поверхности функционала σ_p^2 представляют собой узкие и глубокие овраги с пологим дном. Поэтому задача является очень плохо обусловленной. Можно ожидать, что локальный минимум, если он будет найден, окажется достаточно далек от действительных значений ΔH , ΔS . Кроме того, отсутствуют критерии сравнения результатов расчетов по II и III законам термодинамики. Поэтому поступали следующим образом. В качестве определяемых параметров рассматривали ΔH_2 , ΔS_2 равновесия (8). Задавали ΔS_2 с определенным шагом. Для заданного ΔS_2 определяли минимум σ_p^2 и ΔH_2 . На каждом шаге состав пара и ΔP рассчитывали по уравнениям (14)–(16). Для каждого значения ΔH_2 энтальпия испарения мономера вычислялась по уравнению (11). При этом использовалась энтальпия равновесия (2) по данным расчета ненасыщенного пара. Значения ΔH_2 , ΔS_2 отнесены к средней температуре 580К. Была также построена доверительная область для ΔH_2 , ΔS_2 .

По модели 1 методом МНК было найдено

$$\ln P_1(\text{ат.}) = 14,8268 - 10356,8/T;$$

$$\ln P_2(\text{ат.}) = 11,9713 - 8115,40/T;$$

$$\Delta H_1(580 \text{ K}) = 20581, \Delta S_1(580 \text{ K}) = 29,464;$$

$$\Delta H_2(580 \text{ K}) = 16127, \Delta S_2(580 \text{ K}) = 23,789;$$

По модели 6 было получено

$$\Delta H_2(580 \text{ K}) = 16624, \Delta S_2(580 \text{ K}) = 23,993.$$

Остальные результаты расчетов по всем моделям представлены в табл. 2. Курсивом отмечены фиксированные значения $\Delta H(T_m)$ по результатам расчета ненасыщенного пара.

Расчет по модели 1 достаточно хорошо описывает экспериментальные данные, а $\Delta H(T_m)$ незначительно отличается от результатов расчета ненасыщенного пара. Значения ΔS_1 , ΔS_2 , рассчитанные по термодинамическим функциям из [3] для средней температуры 580 К, равны соответственно 29,572 и 24,166 кал/моль·К, что не намного отличается от величин, вычисленных по модели 1.

Результаты расчета по моделям 2 и 3 совпадают друг с другом, но находятся в резком противоречии с опы-

том – стандартное отклонение давления в несколько раз превышает возможную погрешность измерения давления. В расчетах по моделям 2, 3 ΔH_2 возрастала с температурой от 19044 до 19516 кал/моль, а ΔH_1 – от 22250 до 22486 кал/моль. Величины ΔP систематически уменьшались от 2,7 до –66,7 мм рт. ст.

Расчет по модели 4 также противоречит опыту, а результаты расчета по модели 5 хотя и находятся в пределах возможной экспериментальной погрешности давления, однако противоречат результатам расчета давления ненасыщенного пара. Энтальпия равновесия (2) оказалась завышенной по сравнению с данными по ненасыщенному пару на 4 ккал/моль.

Исходя из результатов расчетов ненасыщенного пара, а также аналогичных расчетов давления пара AlBr_3 [9], можно было ожидать, что не будет существенных различий между расчетами по модели 1 и моделям 2, 3 с одной стороны, и по моделям 3, 4 – с другой. Существенно то, что все эти различия связаны с расчетами по III закону термодинамики. Предполагалось, что они обусловлены систематическими погрешностями в термодинамических функциях $\text{AlI}_3(\text{ж})$. Поэтому расчеты по моделям 2–6 были выполнены при различных значениях энтальпии плавления ΔH_m . Для каждой из моделей 2–5 был найден минимум зависимости σ_p^2 от ΔH_m . В пределах 100 кал/моль положения этих минимумов совпадали друг с другом. Для модели 6 σ_p^2 плавно уменьшалась с увеличением ΔH_m и выходила на асимптоту при $\Delta H_m \approx 4600$ – 4800 кал/моль. Минимальное значение σ_p для моделей 2–5 составляло 3,82–4,06 мм рт. ст., т.е. расчет по каждой из моделей 2–5 не противоречил опыту.

Из всех моделей равновесия, связанных с минимизацией σ_p^2 , только модель 4 полностью удовлетворяет условиям взаимной согласованности расчетов по ненасыщенному и насыщенному пару друг с другом и с термодинамическими функциями из [3]. Поэтому окончательно принята энтальпия плавления AlI_3 по модели 4

$$\Delta H_m = 4313 \pm 300 \text{ кал/моль.}$$

Погрешность указана для доверительной вероятности 0,95. Отсюда следует, что справочное значение энтальпии

плавления (3800 кал/моль) находится за пределами этой области.

В табл. 3 приведены результаты расчетов по моделям 2–6 при $\Delta H_m = 4313$ кал/моль. По модели 6 было найдено также

$$\Delta H_2(580 \text{ K}) = 16294,$$

$$\Delta S_2(580 \text{ K}) = 24,093.$$

Доверительная область для ΔH_2 , ΔS_2 представляет собой очень узкий слегка изогнутый овраг с крутыми склонами, что свидетельствует об очень высокой корреляции между ΔH_2 и ΔS_2 . Точка, отвечающая расчету по модели 4, попадает в эту доверительную область. Это означает, что результаты расчета по II закону не противоречат результатам расчета по III закону.

Из табл. 2 и 3 следует также, что имеет смысл проводить там, где это возможно, сравнительный расчет как традиционными методами, так и минимизацией σ_p^2 . Результаты этих расчетов должны сближаться по мере уменьшения погрешностей эксперимента. Расчеты, выполненные в настоящей работе, а также в [9, 10], показывают, что даже при сравнительно высокой погрешности измерения давления результаты расчетов традиционными методами и минимизацией σ_p^2 не очень сильно отличаются друг от друга по величине σ_p , а резкие различия, как это имеет место в табл. 2, могут свидетельствовать о систематических погрешностях в исходной термодинамической информации.

На основании вышеизложенного рекомендуются следующие значения энтальпии равновесия (2), энтальпии испарения мономера и димера, а также энтальпии плавления

$$\Delta H(298,15 \text{ K}) = 26118 \text{ кал/моль,}$$

$$\Delta H_1(461,47 \text{ K}) = 21766 \text{ кал/моль,}$$

$$\Delta H_2(461,47 \text{ K}) = 18077 \text{ кал/моль,}$$

$$\Delta H_m = 4313 \text{ кал/моль.}$$

Вместе с термодинамическими функциями из [3] они образуют систему взаимно согласованных термодинамических свойств, наилучшим образом описывающих эксперименты по давлению насыщенного и ненасыщенного пара.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fischer W., Rahlfs O., Bense B. // Z. anorg. allg. Chemie. 1932. **205**. Hft. 1–2. S. 1.
2. Fischer W. // Z. anorg. allg. Chemie. 1931. **200**. Hft. 3. S. 332.
3. Gurvich L.V., Veyts I.V., Medvedev V.A. et al. Thermodynamic Properties of Individual Substances. 4th ed. Vol. 3. N.Y., 1993.
4. Stull D.R., Sinke G.C. JANAF Thermochemical Tables. Washington. 1970
5. Русин А.Д. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1976. **17**. С. 32.
6. Русин А.Д. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1973. **14**. С. 541.
7. Русин А.Д. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1981. **22**. С. 30.
8. Русин А.Д. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1982. **23**. С. 30.
9. Русин А.Д. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1998. **39**. С. 147.
10. Русин А.Д. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1998. **39**. С. 25.

Поступила в редакцию 01.06.99